Über ionogen gebundene Halogenatome in der Biphenylreihe

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Ingenieur Heinrich Demus

aus Johnsdorf (Mähren)

Referent:
Prof. Dr. F. Straus

Korreferent:
Prof. Dr. O. Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 1926

Weida i. Thür. 1927

Druck von Thomas & Hubert

Spezialdruckerei für Dissertationen

Über ionogen gebundene Halogenatome in der Biphenylreihe

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Ingenieur Heinrich Demus

aus Johnsdorf (Mähren)

Referent:
Prof. Dr. F. Straus

Korreferent:
Prof. Dr. O. Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 1926

Weida i. Thür. 1927

Druck von Thomas & Hubert

Spezialdruckerei für Dissertationen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Vater
gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545807_0108

Einleitung.

Bei den anormalen Ketochloriden ungesättigter Ketone, die von Straus und seinen Mitarbeitern untersucht sind, spiegelt sich der Molekülbau in den Eigenschaften des ionogen gebundenen Halogens und es konnten bei verschiedenen Chloriden Gesetzmäßigkeiten zwischen dem Bau des Chlorids und seinem Verhalten abgeleitet werden. Doch wiesen Straus und Dützmann[1] darauf hin, daß bei Ersatz des Phenylrestes durch den Biphenyl-Rest sich in den damals untersuchten Fällen Widersprüche ergaben.

Hier knüpft die vorliegende Arbeit an. Es war bezweckt, weiteres Versuchsmaterial herbeizuschaffen, um den Einfluß, den der Biphenyl-Rest ausübt, näher kennen zu lernen. Dazu sollten die Chloride

$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ (III)

1, 3-Dibiphenyl-1, 3-dichlor-propen (2)

und

$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ (IV)

1, 5-Dibiphenyl-1, 3-dichlor-pentadien (2, 4)

hergestellt werden; ihre Muttersubstanzen sind die Chloride aus Benzalacetophenon $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$ und Dibenzalaceton $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, von denen sie sich durch Ersatz des Phenyl durch den Biphenyl-Rest ableiten.

Hierzu mußten vorerst die Ketone p, p′-Diphenyl-benzalacetophenon (I) und p, p′-Diphenyl-dibenzalaceton (II) (Tabelle 1

[1] J. pr. (2) **103**, 1 (1921).

und 2) dargestellt werden. Dies gelang mit Biphenylaldehyd und Biphenylacetyl, bzw. Biphenylaldehyd und Aceton, deren Darstellungsmethode zum Teil wesentlich verbessert werden konnte, nach der Claisenschen Kondensationsmethode ohne besondere Schwierigkeiten. Die Ketone sind gelbe, wohl kristallisierte Verbindungen. Als ungesättigte Ketone mußten ihre Lösungen in konz. Schwefelsäure ausgeprägte Halochromiefarben zeigen, ebenso war mit verschiedenen Stoffen Komplexbildung zu erwarten. Nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung:

Nr.	Keton	H_2SO_4	PCl_3	$POCl_3$	$SOCl_2$	$CH_3 \cdot COCl$	Benzyl-cyanid	Nitro-methan
1	Benzalacetophenon	grün-stichig gelb	—	—	—	—	—	—
2	p, p′-Diphenyl-benzalacetophenon	rot-violett [1]	gelb-lich	gelb [2]	rötlich-gelb [3]	rötlich-gelb [2, 3]	—	—
3	Dibenzalaceton	orange-gelb	schwach gelb	gelb	gelb	gelb	—	—
4	p, p′-Diphenyl-dibenzalaceton	rot-violett	gelb [4]	tief orange-rot [5]	tief orange-rot [5]	rot [3]	gelb	gelb

Der Einfluß des Biphenyl-Restes macht sich also jeweils dahin geltend, daß die Halochromiefarben der Lösungen in Schwefelsäure eine starke Farbvertiefung [6] aufweisen und die Fähigkeit zur Bildung von Komplexen vergrößert erscheint [7].

[1] Über die Veränderung beim Stehen siehe den Versuchsteil.

[2] Mit in dieser Reihenfolge zunehmender schwach rötlichgelber Fluoreszenz.

[3] Sehr schwer löslich.

[4] Stark orangefarbene Fluoreszenz.

[5] Prachtvolle Fluoreszenz.

[6] Vgl. Straus und Dützmann, J. pr. (2) **103**, 35 (1921).

[7] Die Basizität der Ketone wurde nicht quantitativ gemessen. Die von v. Baeyer und Stobbe (Ann. **370**, 122 [1909]) hierzu verwendete Methode dürfte in den vorliegenden Fällen auch durch die Schwerlöslichkeit der Ketone auf Schwierigkeiten stoßen.

Die Chloride III und IV wurden nach der Methode von Staudinger[1] durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf die Ketone dargestellt und als weiße, kristallisierte Körper erhalten. Nachher konnte das weniger empfindliche Chlorid III auch nach Straus[2] mit PCl_5 gewonnen werden. Über sein Auftreten in isomeren Formen wird weiter unten berichtet. Das chemische Verhalten der beiden Chloride bewegt sich in dem üblichen, bei analogen Verbindungen festgestellten Rahmen. Die Umsetzungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Bei der Reaktion V ⟶ III treten leicht Fehlschläge ein, indem statt des Chlorids das Keton erhalten wird. Aber auch in trockenem Zustand ist gerade dieser Methyläther äußerst empfindlich. Es wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, wie sie Straus und Heyn[3] beschreiben. Beim Aufbewahren, sicher durch Spuren von HCl, welche wahrscheinlich katalytisch wirken, färbten sich die weißen Präparate allmählich orangerot unter Bildung eines Chlormethylats, das unter Abspaltung von CH_3Cl das Ausgangs-Keton zurückliefert:

$$R\cdot CH(OCH_3)\cdot CH:CCl\cdot R \longrightarrow [R\cdot CH:CH\cdot CCl(OCH_3)\cdot R]$$
$$\longrightarrow R\cdot CH:CH\cdot CO\cdot R + CH_3Cl.$$

Die Carbinole besitzen ein sehr aktives Hydroxyl, das sehr schwer lösliche VIII geht mit CH_3OH überschichtet ohne Säurezusatz andauernd in Lösung, fällt aber in Form eines wolkigen Niederschlages als VI wieder aus. Die Anhydridbildung erfolgt bei VIII bereits beim Erwärmen seiner Lösung, bei VII und VIII aller Wahrscheinlichkeit nach beim Erhitzen der trockenen Substanz, indem keine Schmelzpunkte erhalten werden, sondern bei bestimmten Temperaturen, wahrscheinlich unter Wasserabspaltung Zersetzung eintritt. Anhydrid IX tritt in zwei isomeren Formen auf.

---

[1] Ber. **42**, 3966 (1909).
[2] Ann. **374**, 141 (1910).
[3] Ann. **445**, 98 (1925).

Tabelle 1.

p, p′-Diphenyl-benzalacetophenon (I).

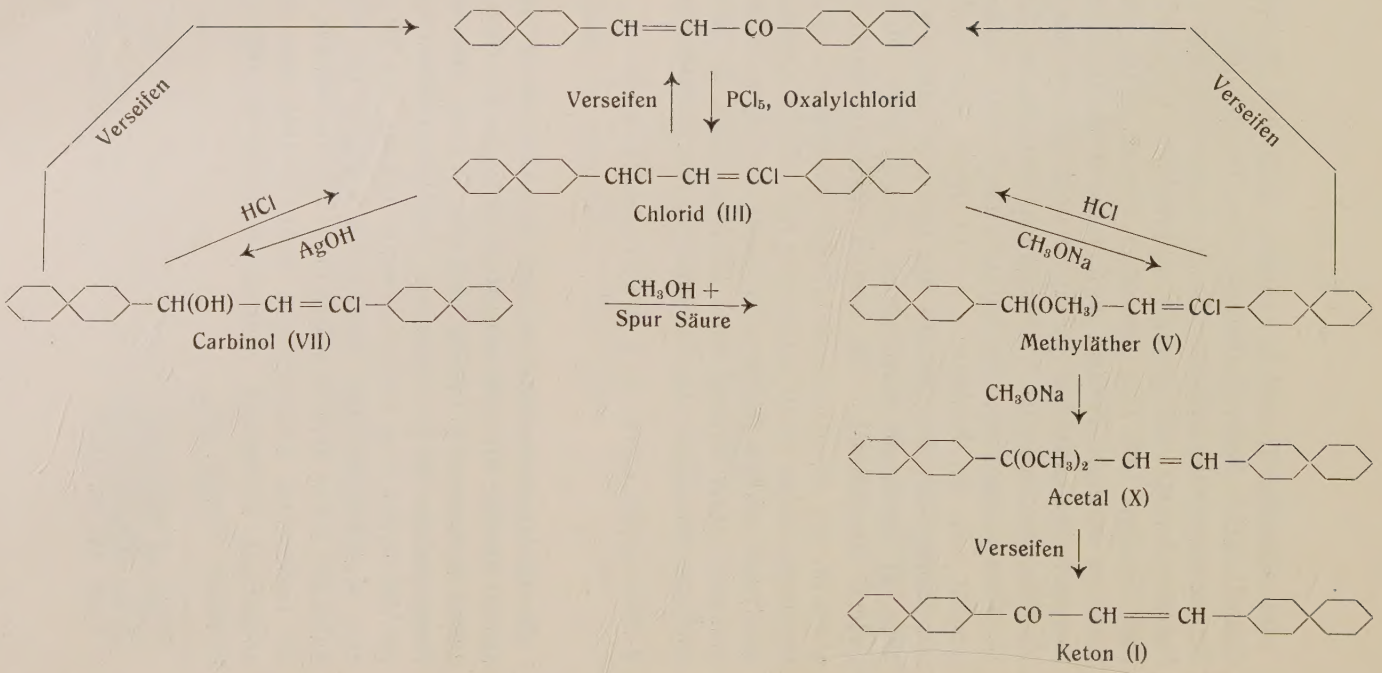
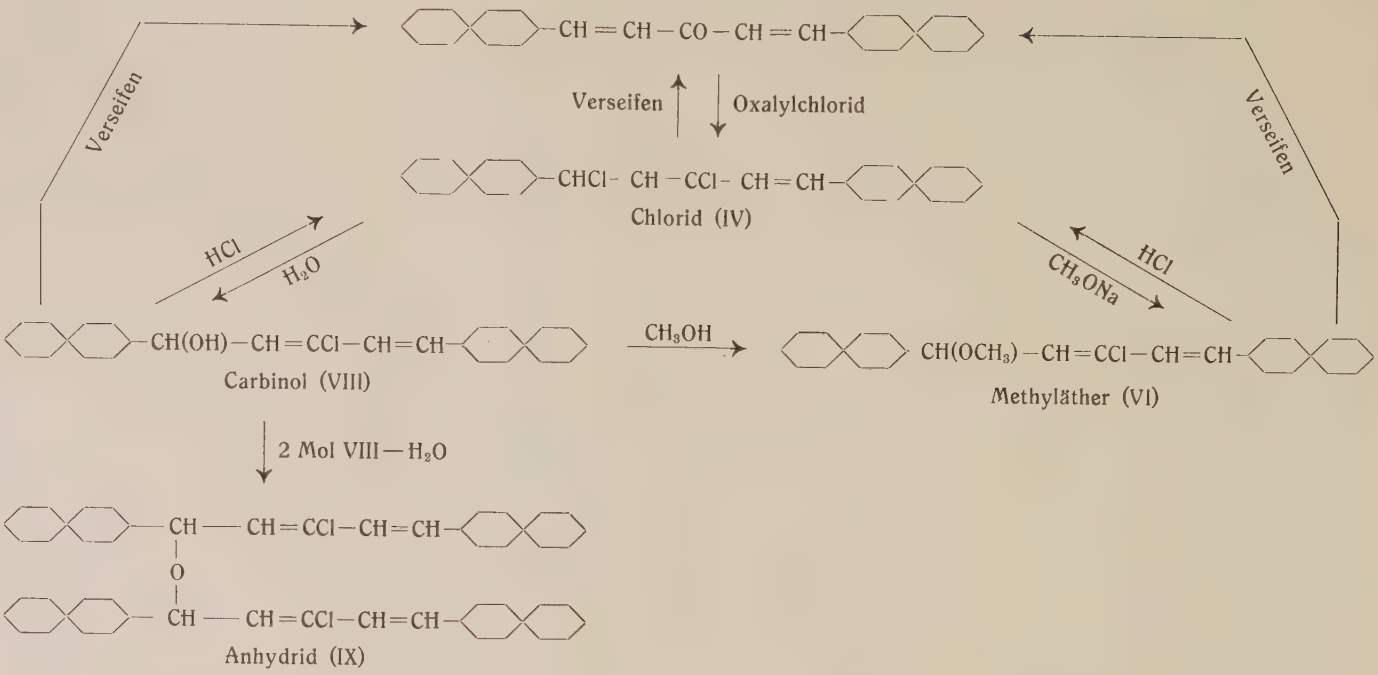


Tabelle 2.

p, p′-Diphenyl-dibenzalaceton (II).



Durch die früher systematisch durchgeführten Konstitutionsermittelungen[1] an anormalen Ketochloriden und ihren Abkömmlingen erscheint der Strukturaufbau dieser Körperklasse weitgehend gesichert. Es war immerhin wünschenswert, dies bei den Biphenyl-Abkömmlingen nochmals in einem Fall direkt zu bestätigen. Der Methyläther V sollte bei der Oxydation als Spaltstücke p-Phenylmethoxymandelsäure und Biphenylcarbonsäure geben. Hierfür wären 3 Atome O für das Molekül nötig.

$$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH \quad \| \quad CCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOH \qquad HOOC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$$

Die Oxydation wurde mit einem kleinen Überschuß der berechneten Menge $KMnO_4$ durchgeführt, doch wurden ungefähr zwei Drittel der angewandten Mengen Methyläther zurückgewonnen, etwa ein Drittel wurde als p-Phenylbenzoesäure vorgefunden, p-Phenylmethoxymandelsäure war nicht nachzuweisen. Um das Molekül V restlos zu Biphenylcarbonsäure bzw. dem Säurechlorid zu oxydieren, werden 8 O-Atome benötigt. Da dies ungefähr die dreifache der vorgesehenen Menge ist, stimmt die Rechnung in groben Zügen mit dem Befunde überein, daß etwa ein Drittel des angewandten Methyläthers als Biphenylcarbonsäure gewonnen wurde. Dieser Befund läßt lediglich schließen, daß bei Biphenylderivaten das H-Atom neben der Methoxylgruppe locker gebunden sein muß und bei der Oxydation ähnlich leicht oder leichter wie die Doppelbindung angegriffen wird, so daß die Methoxyspäne weiter bis zur Biphenylcarbonsäure abgebaut wird[2].

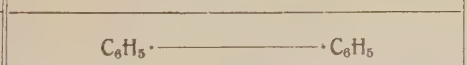
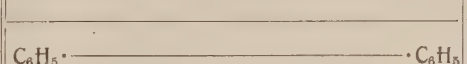
---

[1] Straus. Ann. **393**, 235 (1912).

[2] Ähnliche Beobachtungen wurden bei Methyläthern gemacht, die sich von p-methoxylierten Ketonen ableiten (Privatmitteilung von Prof. Straus).

1. Das Verhalten der Chloride bei der Komplexbildung.

Die sich vom gleichen Keton ableitenden Chloride, Methyläther, Carbinole, welche schon durch ihre Umsetzungen nahe Verwandtschaft verraten, geben mit konz. Schwefelsäure gleiche Farbreaktionen. Diese sind bei III, V, VII in der Durchsicht blaugrün (in dünner Schicht blau), bei IV, VI, VIII grün (in dünner Schicht bläulich grün).

Nr.	Chlorid	Lösung in konz. H_2SO_4 in der Durchsicht
1	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$	gelb
2		indigoblau, in dicker Schicht rotstichig blau
3	$C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$	rosa
4		blaugrün, in dünner Schicht bläulich
5	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$	blauviolett
6		grün, in dünner Schicht bläulichgrün
7	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	färbt sich gelb an, geht schwer in Lösung
8	$C_6H_5 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	färbt sich blaugrün an, H_2SO_4 bleibt praktisch farblos

Im Einklang mit früheren Befunden[1] geht aus obiger Tabelle hervor, daß dem Biphenyl-Rest gegenüber dem Phenylrest eine stark farbvertiefende Wirkung auf die Halochromiefarbe zugeschrieben werden muß. Diesen Schluß muß man wohl auch für das Biphenylchlormethan gelten lassen, das zwar in Schwefelsäure nennenswert kaum in Lösung geht, durch diese aber blaugrün gefärbt wird, gegenüber der gelben Färbung mit Phenylchlormethan. Sehr merkwürdig ist der Unterschied, je nachdem ein weiterer Phenylrest als Substituent an den Methyl-Kohlenstoff tritt, oder in die p-Stellung eines schon vorhandenen Phenyls.

Nr.	Chlorid	mit konz. H_2SO_4
1	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	färbt sich gelb an
2	$(C_6H_5)_2 \cdot CHCl$	gelbe Lösung
3	$(C_6H_5)_3 \cdot CCl$	gelbe Lösung
4	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$	färbt sich blaugrün an
5	$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 \cdot CHCl$	blaurote Lösung
6	$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3 \cdot CCl$	blaustichigrote Lösung[1]

Die Zahl der am Zentral-C-Atom sitzenden Phenyl- bzw. Biphenylgruppen beeinflußt anscheinend die Intensität der Farbe, die Farbe selbst wird aber kaum durch die Zahl, sondern vor allem durch die Art der Substituenten bestimmt.

Die Chloride wurden ferner mit einer Reihe von Komplexbildnern behandelt: mit Benzylcyanid, Acetonitril, $POCl_3$, die nach den Angaben von Straus und Lutz[2] bzw. Straus und Krier[3] mit sehr reaktionsfähigen Chloriden, wie den methoxylsubstituierten, teilweise isolierbare gefärbte Komplexe, zum mindesten aber tiefgefärbte Lösungen geben, entstanden nur farblose Lösungen, so daß die Chloride keinesfalls zu der

[1] Straus, J. pr. (2) **103**, 35 (1921).
[2] Ann. **374**, 44, 69 (1910).
[3] Ann. **374**, 146 (1910).

reaktionsfähigsten Klasse gehören. So bilden sie auch keine Komplexe mit HCl. Mit $SOCl_2$ und $POCl_3$ fanden sich schwache Andeutungen gefärbter Lösungen bei dem Chlorid III, bei Chlorid IV sind sie bereits deutlich wahrzunehmen. Wichtig für das Problem sind die Lösungen der Chloride in flüssigem SO_2, weil sie den elektrischen Strom leiten und weil darauf ebenfalls eine Methode beruht, um ein Maß für die Reaktionsfähigkeiten der Cl-Atome zu erhalten[1]:

Nr.	Chlorid	Lösung im flüssigem SO_2
1	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$	Rosa, wenig intensiv
2	$C_6H_5 \cdot$ ——— $\cdot C_6H_5$	helles blaugrün, intensiv
3	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	blauviolett, mittlere Intensität
4	$C_6H_5 \cdot$ ——— $\cdot C_6H_5$	Grün, intensiv
5	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$	farblos
6	$C_6H_5 \cdot$ ——— $\cdot C_6H_5$	farblos

Dabei ist nicht nur die Farbe der Lösung kennzeichnend für das Chlorid, sondern auch deren Intensität[2]. Die Tabelle läßt qualitativ erkennen, daß die Farbe der SO_2-Lösungen bei den neuen anormalen Ketochloriden 2 und 4 der Farbe ihrer Lösungen in konz. H_2SO_4 entspricht, daß ferner auch in der Reihe der p-phenylierten Chloride Typus 4 nach der Intensität der Färbung stärker leiten dürfte als Typus 2. Dagegen spricht die Farblosigkeit der Lösung von 6 dafür, daß die Lösung dieses Chlorids den Strom nicht leiten dürfte. Trotzdem man für die quantitative Abschätzung der Wirkung des Phenyls als Substituent noch den Ausfall von Leitfähigkeitsmessungen wird abwarten müssen, deren Durchführung aus äußern Gründen unterbleiben mußte und die noch nachzuholen sind, so wird man doch voraussagen können, daß Phenyl als

[1] Straus und Dützmann, J. pr. (2) **103**, 1 (1921).

[2] Über die Konstitution der gefärbten Formen siehe Straus und Dützmann, J. pr. (2) **103**, 18 (1921).

p-Substituent keinesfalls die Wirkung der OCH_3-Gruppe erreicht, da z. B. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ in SO_2 gefärbte, leitende Lösungen gibt[1].

Die neu hergestellten Chloride III und IV geben mit $HgCl_2$ wohl definierte, kristallisierte Komplexverbindungen.

Nr.	Auf 1 Mol Chlorid	Mol $HgCl_2$	Farbe
1	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$	—	—
2	$C_6H_5 \cdot$ ——— $\cdot C_6H_5$	6 $HgCl_2$	violett
3	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	4 $HgCl_2$	violettbraun[2]
4	$C_6H_5 \cdot$ ——— $\cdot C_6H_5$	5 $HgCl_2$	dunkel violettbraun

Sie sind nur in fester Form beständig, beim Behandeln mit Lösungsmitteln tritt bei genügender Verdünnung Zerfall ein, indem farblose Lösungen der Komponenten entstehen, aus denen beim Abdunsten des Lösungsmittels wieder die Komplexverbindungen zurückgebildet werden. Die Zahl der addierten Mol $HgCl_2$ steht nicht in Einklang mit der Reaktionsfähigkeit der Cl-Atome, wie sich aus andern Reaktionen, z. B. aus der weiter unten untersuchten Umsetzung mit Wasser ergibt. Es sei noch angeführt, daß z. B. die noch viel reaktionsfähigeren Chloride[3] vom Dianisalaceton 4 Mol $HgCl_2$, vom Dicinnamylidenaceton nur 2 Mol $HgCl_2$[4] addieren.

2. Das Verhalten der Chloride bei der Umsetzung mit Wasser und Alkohol.

Die Umsetzung der Chloride zu Carbinolen nach Straus und Hüssy[5] gestattet, zahlenmäßig Unterschiede in der

[1] Straus und Dützmann, J. pr. (2) **103**, 47 (1921).
[2] Straus und Ecker, Ber. **39**, 2993 (1906).
[3] Straus und Hüssy, Ber. **42**, 2171 (1909).
[4] Straus, Ann. **374**, 65, 83 (1910).
[5] Ber. **42**, 2171 (1909).

Reaktionsfähigkeit der Cl-Atome bei verschiedenen Chloriden zum Ausdruck zu bringen.

Das wesentliche der Methode besteht darin, daß man unter vergleichbaren Bedingungen ätherische Lösungen der Chloride durch Schütteln mit Wasser zur Umsetzung bringt, wobei von Zeit zu Zeit der Gehalt der sich im Wasser anreichernden HCl durch Titration ermittelt wird.

Nach dieser Methode setzen sich aber nur Chloride mit einer für die Messung genügend großen Geschwindigkeit um, die schon ein recht reaktionsfähiges Cl enthalten. Für weniger reaktionsfähige Glieder eignet sich eine von Franzen[1] vorgeschlagene Methode, die auch J. von Braun[2] benutzt hat, bei der die Chloride in homogener Lösung mit verdünnten Äthylatlösungen zur Umsetzung gebracht werden.

Zunächst seien nach letzterer Methode gemachte Befunde wiedergegeben. Es wurden Umsetzungen in methyl- und äthylalkoholischer Lösung vorgenommen, gleichzeitig sind in der folgenden Tabelle auch Werte, die J. von Braun fand, wiedergegeben (1c, 2c).

Nr.	Chlorid		Reaktionstemperatur	Stunden	Umsatz in Prozenten
1	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	a)	14,3°	5 × 24	15
		b)	14,3°	5 × 24	17
		c)	31,6°	6	11,19
2	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$	a)	14,3°	5 × 24	33
		b)	14,3°	5 × 24	35,8
		c)	31,6°	6	55,10
				Minuten	
3	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$		31°	3	90
4	$C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$		31°	3	97

1a, 2a, 3, 4: Umsetzung mit Na-Methylat in Methylalkohol.
1b, 2b: Umsetzung mit Na-Äthylat in Äthylalkohol.

[1] J. pr. (2) **97**, 61 (1918).

[2] Ann. **436**, 320 (1924); hier muß die angewandte Menge für $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ statt 0,1266 g wohl richtig 3 × 0,1266 = 0,3798 g betragen.

Der Einfluß des Biphenylkerns äußert sich darin, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit sehr vergrößert wird. Ein anscheinend vorhandener Unterschied bei Verwendung von Na-Methylat gegenüber Na-Äthylat tritt dabei mehr zurück[1].

Bemerkenswert ist, daß der Phenylkern als p-Substituent zwar die Reaktionsfähigkeit stark vergrößert (Nr. 2), daß er aber als Substituent am Zentral-C-Atom eine unvergleichlich viel größere Beschleunigung der Umsetzung herbeiführt (Nr. 3). Die Chloride 3 und 4 bilden die Übergangsglieder zu den anormalen Ketochloriden, die bereits so reaktionsfähig sind, daß Unterschiede durch diese Methode nicht mehr erfaßt werden können, sie scheidet also auch für die anormalen Ketochloride selbst aus.

Umsetzungsgeschwindigkeiten zwischen gelösten Chloriden und Wasser.

a) In Äther (Tabelle 3).

Von den in dieser Tabelle zusammengestellten Chloriden sind IX, X und XI bereits von Straus[2] und Mitarbeitern untersucht worden. Da festgestellt wurde, daß die Ergebnisse der Methode von einer Reihe äußerer Bedingungen abhängig sind, so wurden sie, damit ein gleichwertiges Versuchsmaterial zur Verfügung stand, erneut gemessen. Das Verhältnis der Kurven zueinander zeigt das gleiche Ergebnis:

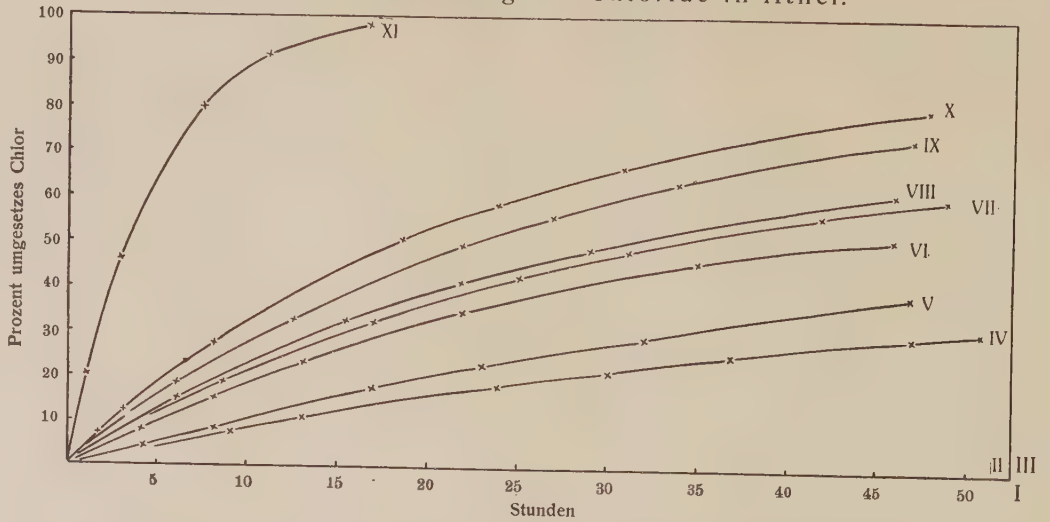
Durch Vermehrung der Zahl der Phenylgruppen wird die Reaktionsfähigkeit des Cl-Atoms sehr stark gesteigert. Grundsätzlich gleichartig, aber schwächer als die Phenylgruppe wirkt die Methylgruppe (Tertiär Buthylchorid VII). Ersatz von Phenyl durch Cinnamenyl (VIII) erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, Verlängerung der Kette der Doppelbindungen wirkt ebenso (IX).

---

[1] Vgl. Cox, Journ. Chem. Soc. **117**, 493 (1920).

[2] Ber. **42**, 2171 (1909).

Tabelle 3. Umsetzung der Chloride in Äther.



I. $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$
V. $(C_6H_5)_2 \cdot CHCl$
X. $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$
VII. $(CH_3)_3 \cdot CCl$
XI. $C_6H_5 \cdot COCl$

II. $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$
III. $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CHCl$

VIII. $(C_6H_5)_2C : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$
VI. $C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$
IX. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$

IV. $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$

Neu sind nun die Messungen für das Chlorid des Benzalacetophenons (VI) und die Biphenylderivate (II, III, IV). Sie zeigen den gleichen merkwürdigen Effekt, den schon Straus und Dützmann[1] in einem Falle feststellten: Der Biphenylrest verursacht gegenüber dem Phenylrest eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit des Cl-Atoms. Ob unter diesem Befund vielleicht auch noch das bereits früher untersuchte Tribiphenylchlormethan[1] einbezogen werden kann, läßt sich nur durch neue Versuche feststellen.

Die Chloride I, II, III werden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen; sie sind, wie erwähnt, mit Methylat untersucht worden und haben dort größere Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt.

Einen interessanten Spezialfall bildet das Chlorid VIII, bei dem ein Phenylrest die aliphatische ungesättigte Kette substituiert und in dieser Stellung die Reaktionsfähigkeit der Muttersubstanz steigert.

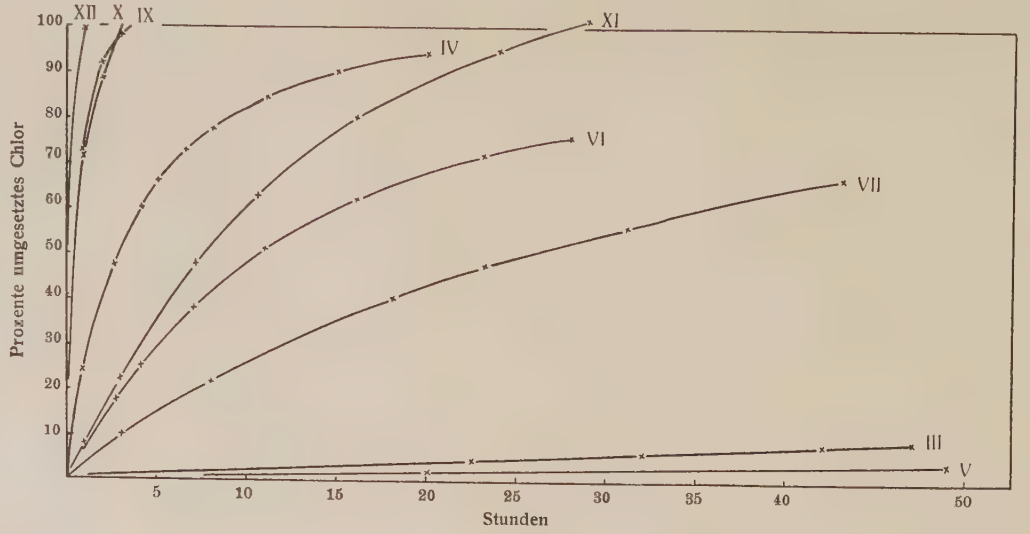
Bemerkt sei noch, daß sich Benzoylchlorid XI im Vergleich mit den anderen Chloriden als sehr reaktionsfähig erweist.

b) In anderen Lösungsmitteln.

Das Chlorid aus p, p'-Diphenyl-dibenzalaceton konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther nur in Benzol untersucht werden, im übrigen aber wurden die gleichen Bedingungen wie oben eingehalten. Als Vergleichssubstanz wurde das Chlorid aus unsubstituiertem Dibenzalaceton herangezogen. Dabei war zunächst verwunderlich, daß sich dieses in Benzol viel rascher umsetzte wie in Äther, obwohl mit Rücksicht auf die Löslichkeit des Wassers, eher das Gegenteil hätte erwartet werden können. Dies gab den Anlaß, allgemein die Untersuchung in noch anderen Lösungsmitteln vorzunehmen, um den Einfluß, den das Lösungsmittel auf die Umsetzungsgeschwindigkeit hat, näher kennen zu lernen.

[1] J. pr. (2) **103**, 35, 67 (1921).

Tabelle 4. Umsetzung der Chloride in Benzol.



V. $(C_6H_5)_2 \cdot CHCl$
X. $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$
VII. $(CH_3)_3 \cdot CCl$
XI. $C_6H_5 \cdot COCl$

III. $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 \cdot CHCl$

VI. $C_6H_5 \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$
IX. $C_6H_5CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$

IV. $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$
XII. $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$

1. In Benzol (Tabelle 4).

Die Tabelle enthält die wesentlichsten der Verbindungen, deren Verhalten in Äther Tabelle 3 wiedergibt und deren Kurven deshalb mit gleicher Nummer beziffert sind, außerdem noch das Chlorid aus p, p'-Diphenyl-dibenzalaceton (XII). Beim Vergleich mit Tabelle 3 fällt auf, daß die Kurven allgemein steiler ansteigen und die Umsetzungsgeschwindigkeit gleicher Chloride in Benzol also größer ist als in Äther und daß sie mehr streuen, infolge von anscheinend größer zutage tretenden Unterschieden. Die durch die Zahl der Phenylgruppen (V, X) und der Äthylenbindungen (VI, IX; IV, XII) bedingten Beeinflussungen der Reaktionsfähigkeit bleiben qualitativ die gleichen wie in Äther. Dagegen tritt durch das Lösungsmittel folgende prinzipielle Verschiebung auf: Im Gegensatz zu den Befunden für Äther wirkt hier der Phenylkern in p-Stellung auf die Umsetzung beschleunigend (Kurve III, V; IV, VI; XII, IX).

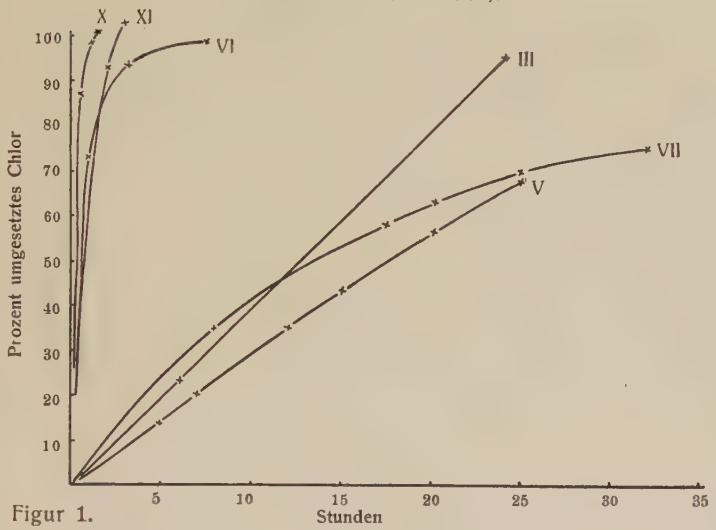
Einen Platzwechsel in der Reihenfolge nimmt auch z. B. Benzoylchlorid vor.

2. Petroläther (40—60°), CS_2, CCl_4 (Tabellen 5 und 6).

Tabelle 5 enthält die wichtigsten der untersuchten Chloride in diesen drei Lösungsmitteln. Der Übersichtlichkeit wegen in 2 Bildern auseinandergezogen. Eine Ausdehnung der Untersuchung in CS_2, CCl_4 auf sämtliche Chloride schien überflüssig. Eine Veränderung in der Reihenfolge trat nicht mehr ein, nur ist die Reaktionsfähigkeit des Cl-Atoms noch bedeutend gesteigert, wobei Petroläther an der Spitze steht, CS_2 und CCl_4 ihm aber nicht allzusehr nachstehen. Um den Einfluß des Lösungsmittels deutlicher zur Schau treten zu lassen, sind in Tabelle 6 die Kurven in anderer Zusammenstellung nochmals wiedergegeben und mit den früheren Erfahrungen in Äther und Benzol kombiniert. Figur 1 zeigt, daß bei gleichem gelöstem Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln die Unterschiede in der Umsetzungsgeschwindigkeit

Tabelle 5. Umsetzung der Chloride.

In Petroläther (40—60°).



Figur 1.

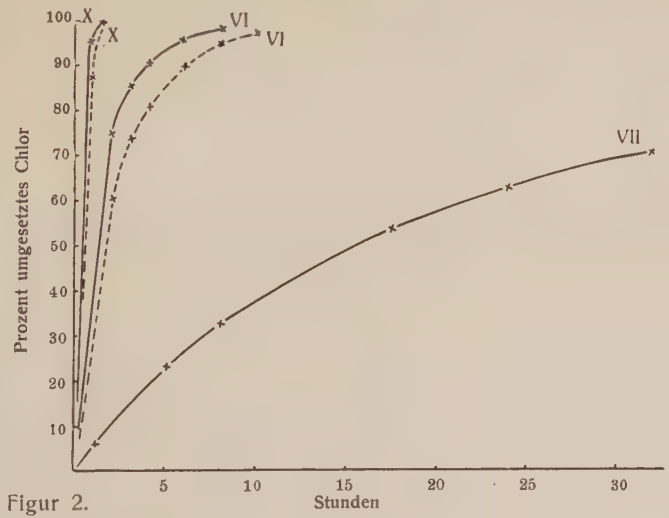
V. $(C_6H_5)_2 \cdot CHCl$ III. $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2 \cdot CHCl$

X. $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$

VII. $(CH_3)_3 \cdot CCl$

XI. $C_6H_5 \cdot COCl$ VI. $C_6H_5 \cdot CCl = CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$

—— In Schwefelkohlenstoff. ---- In Tetrachlorkohlenstoff

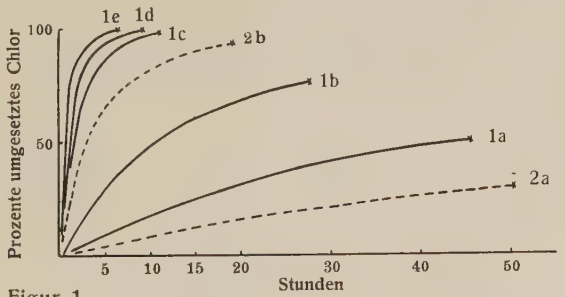


Figur 2.

X. $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$ VI. $C_6H_5 \cdot CCl = CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$

VII. $(CH_3)_3CCl$

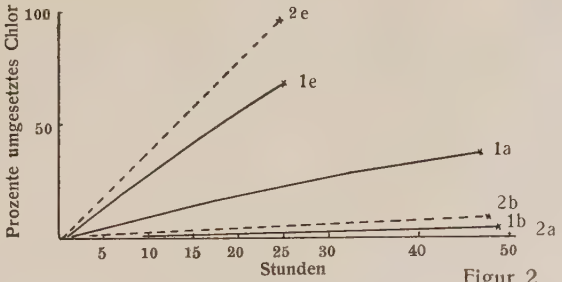
Tabelle 6 Umsetzung der Chloride: Beeinflussung durch die Lösungsmittel.



Figur 1.

1. $C_6H_5 \cdot CCl = CH \cdot CHCl \cdot C_6H_5$
2. $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CCl = CH \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$

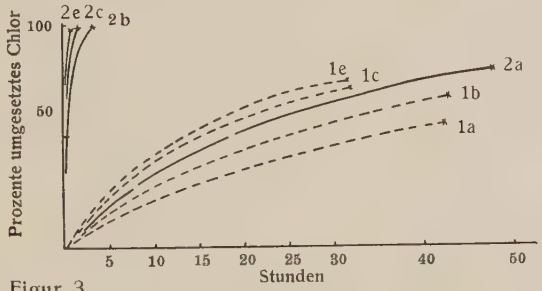
a = Äther b = Benzol c = CCl_4



Figur 2.

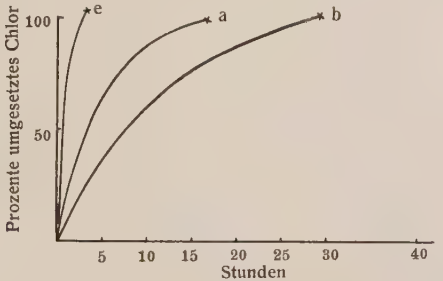
1. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$
2. $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$

d = CS_2 e = Petroläther (40—60°)



Figur 3.

1. $(CH_3)_3 \cdot CCl$ 2. $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$



Figur 4.

$C_6H_5 \cdot COCl$

so gewaltig sind, daß, um im gleichen Lösungsmittel (z. B. Äther, Tabelle 3) ähnliche Effekte zu erzielen, Chloride von ganz beträchtlich verschiedenem Bau herangezogen werden müssen. Figur 2 darf wohl als besonders anschaulicher Fall gelten, daß die Unterschiede in den Umsetzungsgeschwindigkeiten auf die spezifische Beeinflussung der Lösungsmittel zurückzuführen sind. Denn während für Dibiphenylchlormethan in Äther sich überhaupt nicht die geringsten Anhaltspunkte für eine Umsetzung auffinden ließen, findet diese während der gleichen Zeit von 24 Stunden in Petroläther beinahe zu 100% statt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit ist dabei der größte Teil des Chlorides ungelöst im Petroläther vorhanden, was für die Umsetzungsgeschwindigkeit sicherlich nicht förderlich ist. Figur 3 zeigt deutlich, wie sich die spezifische Wirkung der einzelnen Lösungsmittel bei den verschiedenen Chloriden ungleich geltend macht. Während bei dem nicht so reaktionsfähigen Trimethylchlormethan die Umsetzungsgeschwindigkeiten sich innerhalb enger Grenzen bewegen, zeigt das viel reaktionsfähigere Triphenylchlormethan viel größere Unterschiede im Verhalten. Figur 4 zeigt im Benzoylchlorid ein Beispiel, wo die Umsetzung in Benzol langsamer stattfindet als in Äther, was nur noch beim Diphenylchlormethan (Figur 2) sich wiederfindet, während in allen sonst untersuchten Fällen die Umsetzung in Benzol schneller vor sich geht.

c) Über den Einfluß anderer Faktoren auf die Umsetzungsgeschwindigkeit.

Da die verschiedenen Lösungsmittel demnach ganz verschiedene Umsetzungsgeschwindigkeiten ergaben, mußten, um die Frage zu beantworten, ob die so erhaltenen Werte nur auf die spezifische Beeinflussung durch die Natur des Lösungsmittels zurückzuführen waren, andere Faktoren, welche ebenfalls noch in Betracht zu ziehen waren, zunächst ausgeschaltet werden.

Der Einfluß der Temperatur kann dabei unerörtert bleiben, da die Versuche in einem Raum von sehr konstanter Temperatur durchgeführt werden konnten, die Schwankungen während der gesamten Versuchszeiten sich innerhalb eines Grades bewegten.

1. Die Schüttelgeschwindigkeit. Es wurden in den gleichen Gefäßen die Lösungen der Chloride mit Wasser — nicht geschüttelt —, sondern einfach unterschichtet und blieben so stehen. Vergleichsweise seien ein paar Werte dem Versuchsteil entnommen.

Chlorid des Benzalacetophenons.

Lösungsmittel		Zeit in Stunden	Umsetzung in Prozenten
Äther	Sch.	4	8
	U.	69	6,4
Benzol	Sch.	4	25,6
	U.	69	14,5
Pertroläther (40—60°)	Sch.	4	96
	U.	69	43,3

Sch. = mit Wasser geschüttelt (in Bewegung).
U. = mit Wasser unterschichtet (in Ruhe).

Das Schütteln beschleunigt also die Umsetzung stark, dessen ungeachtet bleibt aber die Reihenfolge der Umsetzungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Lösungsmittel aufrecht erhalten.

2. Die Oberflächenspannung konnte eine Rolle spielen, da sich die Umsetzung beim Schütteln im heterogenen System abspielt. Es war daher zu untersuchen, ob etwa die verschiedenen Chloride diese Größe bei den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden beeinflussen und ob etwa die Unterschiede in der Umsetzungsgeschwindigkeit daraus ihre Erklärung finden.

Es wurden Chloridlösungen in gleicher Konzentration wie bei den Schüttelversuchen hergestellt, und zwar jeweils 0,2500 g Chlorid in 50 ccm Benzol (trocken), bzw. 0,5000 g Chlorid in 100 ccm absolutem Äther. Von diesen Lösungen wurde die Oberflächenspannung durch ein Stalagmometer mit der der reinen Lösungsmittel verglichen (Ermittlung durch die Zahl der Tropfen[1], Temperatur 14,5°).

A = $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH : CCl \cdot C_6H_5$.

B = $C_6 \cdot H_5 \cdot$ $\cdot C_6H_5$.

	Zahl der Tropfen				
Lösungs-Benzol	155	156	155	155	155
A in Benzol	157	157	156	156	—
B in Benzol	156	157	157	156	—
Wasser	65	66	65	65	—

Die Oberflächenspannung der Lösung wird also durch die Art des Chlorids nicht meßbar beeinflußt und unterscheidet sich kaum von der der reinen Lösungsmittel. Da Äther infolge der geringeren Oberflächenspannung aus dem Stalagmometer nicht mehr abtropfte, sondern abfloß, wurden, um noch einen gewissen Anhaltspunkt zu gewinnen, einfach die Durchfluß-zeiten bestimmt (Stoppuhr).

	Zeit in Sekunden			
Lösungs-Äther	38,5	38,4	38,6	38,7
A in Äther	38,7	38,6	38,5	38,7
B in Äther	38,7	38,8	38,6	38,7

[1] Vgl. Ostwald, Praktikum der Kolloidchemie (1920), S. 29.

Auch hier treten innerhalb der Fehlergrenze merkliche Unterschiede nicht hervor[1]. Da Äther die geringste Oberflächenspannung hat, die Chloridlösung beim Schütteln als feiner verteilt wie mit anderen Lösungsmitteln angenommen werden kann, so wäre zu erwarten, daß sich die Umsetzung in Äther am raschesten abspielen sollte. Da praktisch genommen das Gegenteil der Fall ist, kann kaum die Oberflächenspannung der Faktor sein, um den Einfluß des Lösungsmittels zu erklären.

3. Die Löslichkeit von Wasser in den benutzten Lösungsmitteln. Nach W. Herz[2] lösen je 100 Volumen bei 22°:

Äther	2,93	Volumen	Wasser
Benzol	0,211	„	„
CS_2	0,961	„	„
Ligroin (spezifisches Gewicht 0,6646)	0,335	„	„

Da die ätherischen Lösungen demnach bedeutend mehr Wasser gelöst enthalten, müßte die Umsetzung der Chloridlösungen nach dem Massenwirkungsgesetz in Äther schneller vor sich gehen; das Gegenteil ist aber der Fall.

d) Die Umsetzung der Chloride in wassergesättigten Lösungsmitteln.

Nachdem so eine Reihe von Faktoren bis zu einem gewissen Grade aus der Betrachtung ausgeschaltet werden können und immer mehr Hinweise da waren, daß es sich um einen

[1] Nach Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., S. 243, Oberflächenspannung an der Grenze von Wasser gegen flüssige organische Körper in $\frac{dyn}{cm}$:

	bei 10°:	bei 20°:
Benzin		48,3
CCl_4	45,97	45,05
CS_2		38,8
Benzol		34,96
Hexan	51,25	

Die Werte Wasser gegen Äther sind nicht angegeben.

[2] Ber. **31**, 2669 (1899).

spezifischen Einfluß des Lösungsmittels handelt, wurde versucht, diesen in homogener, wassergesättigter Lösung direkt festzustellen, es liegen dadurch einfachere Verhältnisse vor. Da es sich bei der Umsetzung um die Gleichgewichtsreaktionen:

$$R \cdot Cl + HOH \rightleftarrows R \cdot OH + HCl$$

handelt, mußte erst ein geeignetes Chlorid ausfindig gemacht werden, das sich unter diesen Verhältnissen merklich umsetzte. Am geeignetsten erwies sich Triphenylchlormethan. Es sei der folgende Versuch angeführt, wobei 0,5000 g jeweils in 100 ccm des vorher mit Wasser gesättigten Lösungsmittels gelöst wurden.

	Umsetzung			
	nach Stunden	in Prozenten	nach Stunden	in Prozenten
Äther	4	2,8 3,1	46,5 48	24,8 21,2; 20,1
Benzol	2 3	2,8 3,9	— —	— —
CS_2	4	7 7,8	46,5 48	8,4 8,1
Petroläther (40—60°)	4	4,2 4,5	46,5 48	7,2 6,1; 5,8

Die Umsetzung spielt sich also in den verschiedensten Lösungsmitteln verschieden ab. In Äther wurden nach genügend langer Zeit die höchsten Werte für die Umsetzung erzielt, das steht in Einklang mit seinem Lösungsvermögen für Wasser. Nach dem Massenwirkungsgesetz müßte infolge der viel größeren Wassermenge die Umsetzung am raschesten in Äther vor sich gehen, da aber das Gegenteil der Fall ist, erscheint dies als Beweis für die spezifische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Lösungsmittel.

Die Werte für Benzol sind deshalb nicht so ausschlaggebend, weil es das geringste Lösungsvermögen für Wasser

hat und in der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit dem Äther am nächsten steht, beides Faktoren, die gegen eine große und schnelle Umsetzung sprechen.

3. Allgemeines über die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch Lösungsmittel.

Seit Menschutkin[1] feststellte, daß Lösungsmittel Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen können, wurden eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, um gesetzmäßige Abhängigkeiten von den verschiedenen physikalischen Konstanten der Lösungsmittel abzuleiten[2], die aber allzu oft von „Ausnahmefällen" durchbrochen wurden. Auch in vorliegender Arbeit ließ sich keine einfache derartige Beziehung finden; es sei darauf hingewiesen, daß die von mir aufgestellte Reihe der Lösungsmittel übereinstimmt[3] mit der Reihe, welche Protze[4] für das Dissoziationsgleichgewicht von Chloralkoholaten und F. v. Burchard[5] für die Geschwindigkeit der Umsetzung von Phenylisocyanat mit Alkoholen aufstellten.

Um noch auf anderem Wege in das Wesen der Erscheinungen weiter einzudringen, wurden Messungen der Absorptionsspektren mit dem Chlorid aus Benzalacetophenon in verschiedenen Lösungsmitteln gemacht, welche Herr Paul Huppert[6] ebenso wie die folgenden anderen im hiesigen physikalisch-chemischen Institut nach der Methode

---

[1] Z. phys. Ch. **1**, 611 (1887).

[2] Vgl. z. B. Dimroth, C. 1911, I, 154; H. v. Halban, Z. phys. Ch. **67**, 129 (1909); Z. phys. Ch. **84**, 129; Poma und Tanzi, C. 1912, II, 662; Cox, Soc. **117**, 493 (1920); C. 1920, III, 384.

[3] Ausnahmen: Diphenylchlormethan, Benzoylchlorid setzen sich in Benzol langsamer um als in Äther.

[4] Dissertation, Universität Berlin 1912, S. 49.

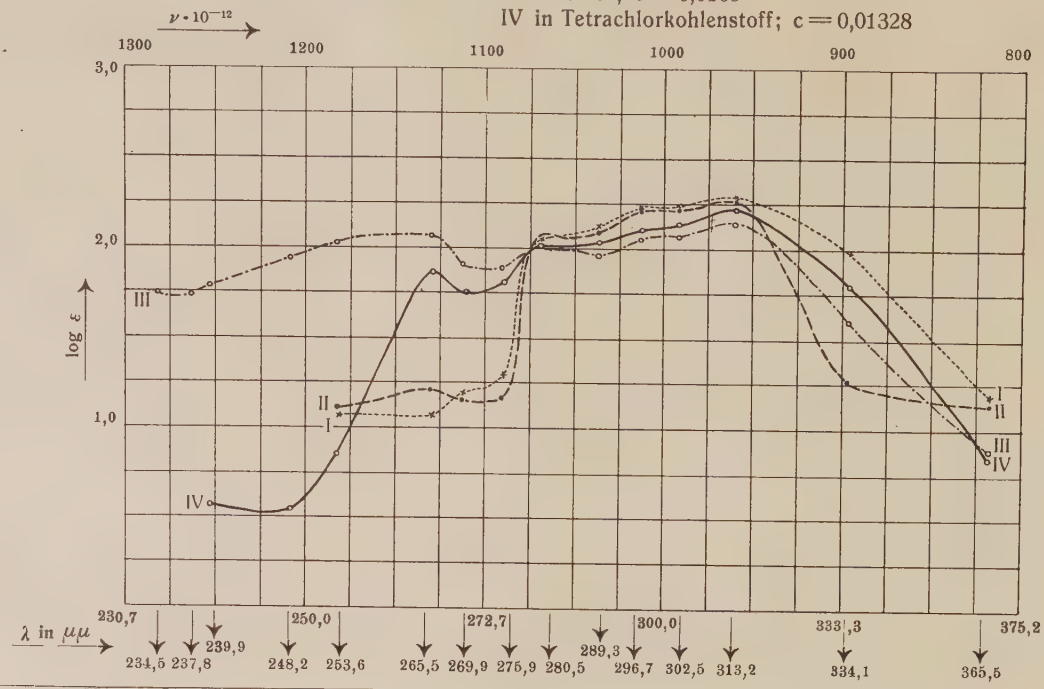
[5] Dissertation, Universität Berlin 1913.

[6] Siehe Dissertation, Technische Hochschule Breslau, 1926.

Benzalacetophenon-chlorid:

I in Benzol; c = 0,011715
II in Petroläther (40—60°); c = 0,01251
III in Äther; c = 0,0169
IV in Tetrachlorkohlenstoff; c = 0,01328

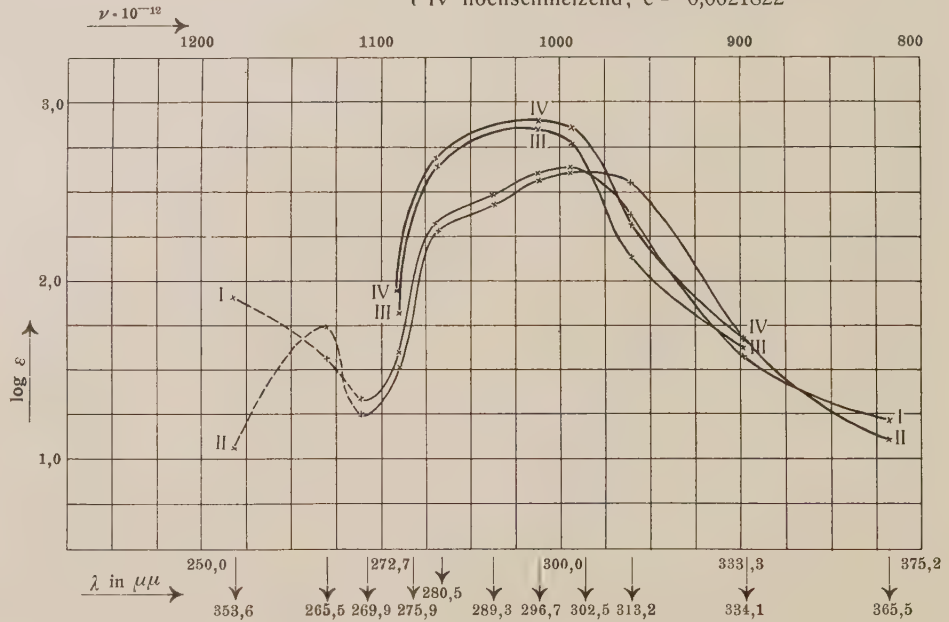
Bild 1

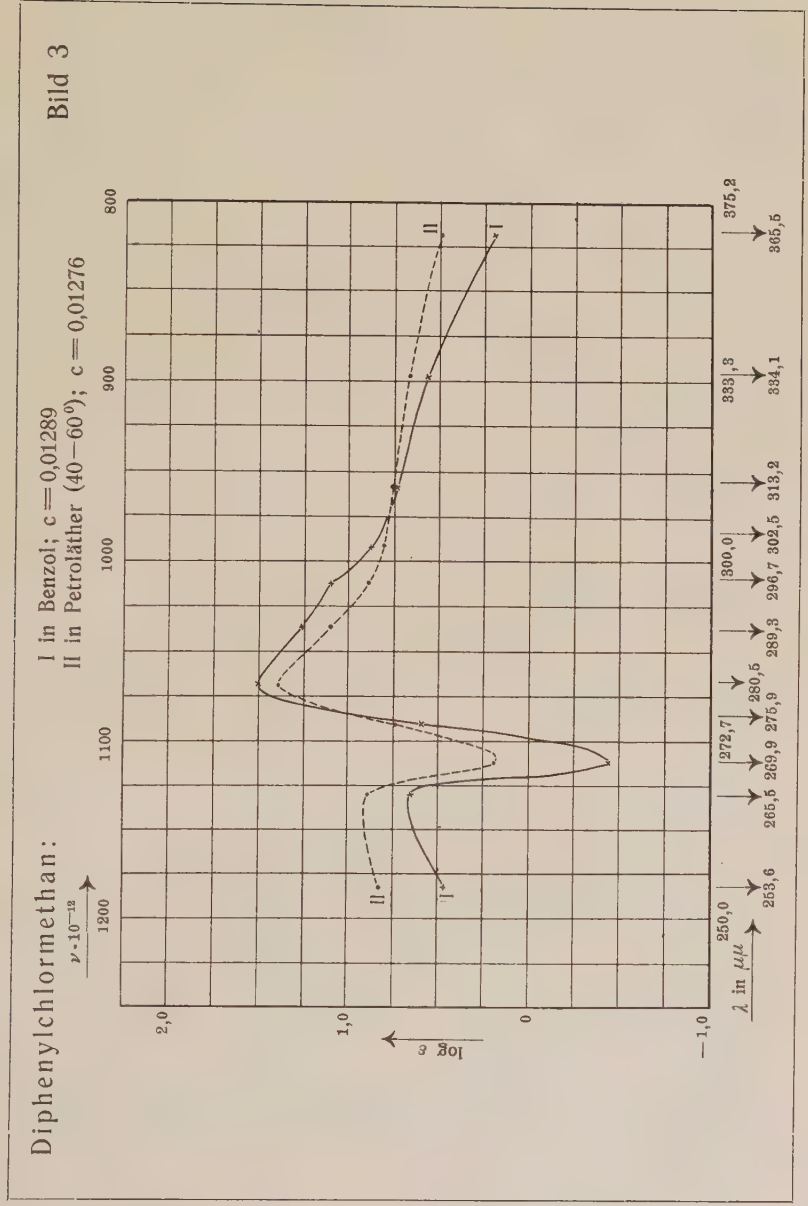


Dibiphenylchlormethan: in Benzol { I niedrigschmelzend; c = 0,004481 / II hochschmelzend; c = 0,004715 }

in Petroläther (40 − 60°) { III niedrigschmelzend; c = 0,002329 / IV hochschmelzend; c = 0,0021822 }

Bild 2




Diphenylchlormethan:
I in Benzol; c = 0,01289
II in Petroläther (40—60°); c = 0,01276
Bild 3
ν · 10⁻¹²
800
900
1000
1100
1200
log ε
2,0
1,0
0
—1,0
λ in mμ
250,0
253,6
265,5
272,7
269,9
280,5
275,9
289,3
300,0
296,7
302,5
313,2
333,3
334,1
375,2
365,5
I
II

von Suhrmann und Huppert[1] vornahm. Wie aus Bild 1 hervorgeht, stimmen wohl die Kurven im mittleren Teil überein. Rechts und links sind aber Unterschiede vorhanden, welche außerhalb der Fehlergrenze der Messung liegen, auch nicht auf verschiedene Konzentrationen zurückzuführen sind, so daß man auf eine Veränderung der Konstitution in Lösung wird schließen müssen. Sie ist vor allem anscheinend in der Seitenkette zu suchen, da die Absorption im mittleren Teil wohl hauptsächlich den Phenylkernen zukommen dürfte[2]. Ähnlich lagen die Ergebnisse beim Diphenylchlormethan (Bild 3), die sich erst auf zwei Lösungsmittel erstrecken, während sie beim Dibiphenylchlormethan (Bild 2) vorerst nicht so deutlich sind. Nach Hantzsch[3] sind alle wesentlichen Änderungen der Lichtabsorption auf konstitutionelle Veränderungen zurückzuführen. Ist die Lichtabsorption eines stark absorbierenden Stoffes in verschiedenen optisch durchlässigen Medien prinzipiell gleich und sind die Unterschiede schwach gradueller Art, so deutet dies auf heterogene Assoziation hin, und zwar auch dann, wenn (was meist der Fall ist) diese lockeren Molekularverbindungen im festen Zustande nicht bekannt oder nicht isoliert worden sind. Demnach ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in der Verschiedenheit der Absorptionskurven verschiedene Solvate zum Ausdruck kommen, in denen die Reaktionsfähigkeit des Halogens Unterschiede aufweist. Auf der anderen Seite liegen Karbonsäuren nach Hantzsch[4] in Petroläther in der echten ionogenen Säureform, in Äther dagegen in der Pseudoform vor. Nun sind nach Hantzsch[5] auch für die untersuchten Chloride zwei Formen anzunehmen, die durch Lösungsmittel ineinander übergehen und die er wie folgt formuliert:

$$\underset{\text{echtes Salz}}{(Ar)_3 \cdot X} \rightleftarrows \underset{\text{Pseudosalz}}{Ar_3 \cdot X}$$

[1] Z. phys. Ch. **116**, 319 (1925).
[2] Siehe Huppert, Dissertation, Technische Hochschule Breslau, 1926.
[3] Z. Elekt. **29**, 221 (1923); Ber. **50**, 1413 (1917).
[4] Ber. **50**, 1422 (1917).
[5] Ber. **54**, 2588, 2633 (1921).

Zieht man nun noch die Ergebnisse von Lifschitz[1] heran, wonach die Salzformen dieser Chloride nicht ohne weiteres farbig sein müssen, so wären meine Befunde auch damit zu deuten, daß eine farblose Salzform der Chloride die reaktionsfähige ist und daß ihr Anteil im Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln wechselt.

4. Isomerien in der Biphenylreihe.

Bei der Darstellung der für die vorangehende Untersuchung benötigten Biphenylabkömmlinge wurden in einer Reihe von Fällen Isomerieformen beobachtet, die nicht ohne weiteres durch die üblichen Formeln erklärt werden und welche nachstehend im Zusammenhang besprochen werden sollen.

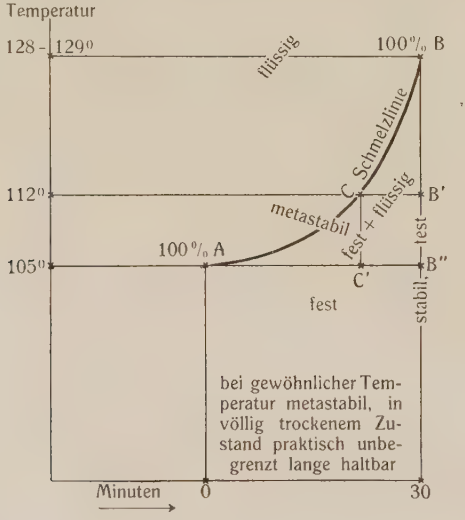
a) 1,3-Dibiphenyl-1,3-dichlor-propen (2) (Chlorid III).

Von diesem Chloride lassen sich verschiedene Kristallformen von gleicher empirischer Zusammensetzung erhalten, welche verschiedene Schmelzpunkte zeigen. Sie seien nach ihrem Aussehen Warzen A (Smp. 105°), Linsen B (Smp. 128 bis 129°), Linsen C (Smp. 112°) benannt. Die Kristalle A wurden durch Erhitzen in die Modifikation B übergeführt und durch die Analyse der Beweis erbracht, daß die empirische Zusammensetzung unverändert bleibt. Das Verhalten beim Erhitzen sei an Hand umstehenden im einzelnen willkürlichen Diagramms erläutert.

Die stabilen Linsen B schmelzen unabhängig von der Art des Erhitzens bei 128—129°. Die metastabilen Warzen A zeigen ein verschiedenes Verhalten, je nach der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung. Wie aus der Figur ersichtlich, hat die Schmelzlinie ihren Ausgangspunkt in A, um in B zu

[1] Ber. **58**, 2434 (1925).

endigen. Wenn das mit A gefüllte Schmelzpunktröhrchen in ein Bad von 105° eingetaucht wird, schmilzt die Substanz restlos. Wird die Temperatur von 105° weiter angehalten, bewegt man sich also gegen B″, so scheiden sich aus der Schmelze allmählich feste Anteile ab, um schließlich in B″ nach etwa 30 Minuten in homogenen, festen Zustand verwandelt zu sein. B″ gehört der Ordinate an, die durch B geht, die Substanz zeigt das Verhalten der hochschmelzenden Substanz B.



Wird das Erhitzen, von A ausgehend, so durchgeführt, daß der fortschreitende Umwandlungsvorgang in feste Phase durch eine Temperaturerhöhung aufgehoben wird, daß gerade eben der Schmelzfluß aufrecht erhalten bleibt, so gelangt man längs der Schmelzlinie nach B. Man kann also von A auf vielen Wegen durch Erhitzen zu B gelangen. Ein dritter, der später von Wichtigkeit ist, sei noch beschrieben. Bewegt man sich von A nach C′, dann wird aus flüssig ⟶ flüssig + fest. Durch Temperaturerhöhung auf 112° erreicht man wieder die flüssige Phase. Von C gegen B′ gelangt man zur festen Phase,

die Substanz zeigt wieder das Verhalten von B. Der Schmelzlinie wurde eine Krümmung erteilt, um qualitativ anzudeuten, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der Substanz A zu B sich mit der Temperatur erhöht. Auch das Verhalten der Kristalle A, wenn man zur Schmelzpunktsbestimmung von gewöhnlicher Temperatur ausgeht, wird verständlich. Je nach der Geschwindigkeit, also Steigung, mit der man sich gegen A in der Figur bewegt, wird man einen mehr oder weniger scharfen Schmelzpunkt erhalten, da in diesem Grenzgebiet schon wieder die Umwandlung in die höchstschmelzende Substanz B erfolgt[1]. Unter Benutzung des Ostwaldschen Diagramms[2] für die Umwandlung polymorpher Stoffe liegt der Umwandlungspunkt höher als der Schmelzpunkt beider Formen. Von der Empfindlichkeit des Chlorides gegen Temperaturerhöhungen abgesehen, müßte es grundsätzlich möglich sein, aus der Schmelze B durch genügend hohes und langes Erhitzen, also Energiezufuhr, die energiereichere Form A zu erhalten, welche dann durch rasches Abkühlen stabilisiert werden könnte.

Noch näheren Aufschluß über die gegenseitigen Beziehungen zwischen A und B ergab das Umkristallisieren bzw. das Verhalten in Lösungen. Zunächst konnten keine Gesetzmäßigkeiten aufgefunden werden, um die eine oder andere Form zu erhalten. Als die heiß gesättigten Lösungen geimpft wurden, glückte es meist, die gewünschte Kristallform zu erhalten, es ließen sich oft mühelos aus den Kristallen A die von B und umgekehrt gewinnen. Bei längerem Arbeiten zeigte sich manchmal, daß das Kristallisationsprodukt nicht mehr einheitlich war, A neben B war vorhanden und es war bei Sommertemperatur, als beobachtet wurde, daß neben kleinen Linsen B gleichzeitig ausschießende unverhältnismäßig rasch wachsende größere Warzen A allmählich wieder kleiner wurden,

[1] Die Schmelzpunktsbestimmung wurde daher durch Eintauchen des Schmelzpunktröhrchens in das vorgeheizte Bad ausgeführt.

[2] Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., S. 103.

um schließlich nur der 129°-Modifikation den Platz zu räumen. Weitere Versuche bestätigten, daß hochschmelzendes B die stabilere Form darstellt gegenüber A, auch die Auflösungsgeschwindigkeit beider Formen ist, wie bei Gelegenheit der später erwähnten refraktometrischen Bestimmungen beobachtet wurde, deutlich verschieden und weist auf B als die schwerer lösliche hin. Denkt man sich im Ostwaldschen Diagramm die Dampfdruckkuren als Löslichkeitskurven, so liegen für die Lösung ähnliche Verhältnisse vor, wie für die Schmelze geschildert. Bei genügend hohem bzw. langem Erhitzen wird der Umwandlungspunkt überschritten, auf diese Weise gelingt es, wie in der Tat der Fall, aus dem Chlorid B beim Umkristallisieren Chlorid A zu erhalten, wenn man für raschere Abkühlung sorgt. Hier sei angeführt, daß, als bei ziemlicher Winterkälte beim Umkristallisieren die Kolben mit der heiß gesättigten Lösung vor das Fenster gestellt wurden, regelmäßig das niedrigschmelzende A auskristallisierte.

Kristalle C: Zu Beginn der Versuche wurden manchmal mit den Rohprodukten Schmelzpunkte bei etwa 112° erhalten. Als nun A und B kristallisiert vorlagen, erhob sich die Frage, ob sich zu diesem Schmelzbereich ebenfalls eine zugehörige Kristallform, will kürlich möglichst, finden ließe. In der Folgezeit wurden nämlich nie mehr Schmelzpunkte um 112° beobachtet, da Schmelze A bei 105° genügend Zeit gelassen wurde, in B überzugehen. Es wurde auf folgende Weise das Ziel erreicht. Ein Schmelzpunktsröhrchen mit Modifikation A wurde kurze Zeit bei 112° eingetaucht, mit kaltem Wasser abgeschreckt, so daß eine unterkühlte homogene Schmelze vorhanden war. Mit dieser wurde eine heiß gesättigte Chloridlösung geimpft. Das Ergebnis waren die Kristalle C, deren Verhalten beim Erhitzen bereits beschrieben wurde. Hierbei gewinnt man den Eindruck, daß es sich um Mischkristalle von A und B handelt. Denn geht man von A aus, so kann man durch teilweise Umwandlung in B oder Mischen mit B das gleiche Verhalten beim Schmelzen erzielen. Zwei Versuche gaben noch weitere Aufklärung: 1. Beim

Umkristallisieren von C kristallisierte C anscheinend unverändert aus, blieb aber nicht mehr beständig und verwandelte sich in Gegenwart des Lösungsmittels allmählich in die hochschmelzende Form B. 2. Bei der Darstellung von C wurde mit einer homogenen Schmelze geimpft und einheitliche Kristallisation erzielt. Wie beim Umkristallisieren mit einer Substanz C geimpft wurde, die durch kurzes Erhitzen auf 105° in einen festen und flüssigen Anteil zerlegt war, so kristallisierten tatsächlich auch zwei Formen: Warzen A und Linsen B. Die Auflösungsgeschwindigkeit war größer als die von A und B, C erscheint also die leichtlöslichste, daher instabilste Form zu sein. Tatsächlich erfolgte auch nur ein einziges Mal unter vielen Fällen ein freiwilliges Auskristallisieren von C. Trotz scheinbarer Erfolge kann auf Grund der später gesammelten Erfahrungen dem „Impfen" nur beschränkte Bedeutung zugesprochen werden, da man wohl nur in bestimmten Temperaturintervallen aus der metastabilen wird die stabile Form erhalten können (bei Gegenwart von Lösungsmittel), als maßgeblicher muß die Vorbehandlung der Chloridlösung (Art und Dauer des Erhitzens, vielleicht Art der Lösungsmittel) wie oben in Anlehnung an das Ostwaldsche Diagramm ausgeführt wurde, angesehen werden.

Die Schmelzlinie setzt sich anscheinend aus Punkten zusammen, bei denen Form A und B gerade in bestimmtem Verhältnis ineinander löslich sind. Die Linsen B stellen bei gewöhnlicher Temperatur die stabile Form des Chlorids dar, die Warzen A und Linsen C dagegen sind metastabil, wobei letztere als Mischkristalle von A und B angesprochen werden.

Um Polymorphie auszuschließen, mußte nachgewiesen werden, daß außer im festen Aggregatzustand auch Unterschiede in Lösung oder im Schmelzfluß vorhanden waren, da im chemischen Verhalten bis jetzt Unterschiede nicht gefunden wurden. a) Eine refraktometrische Untersuchung von benzolischen Lösungen der Chloridformen ergab kein klares Bild. Da ja nur mit feinen Unterschieden zu rechnen war, wurde zum

besser lösenden Chloroform gegriffen, nachdem Xylol sich als schlechter lösend wie Benzol erwies. Um Anhaltspunkte für die Fehlergrenzen zu haben, wurde die gleiche Menge Chlorid jeweils in verschiedenen unter sich gleichen Mengen Chloroform gelöst. Dabei wurde der Brechungswinkel bei A um 18 Minuten verändert, ebenso bei B und C. Zusammengehörige Werte von A und C unterscheiden sich um 3 Minuten, von A und B um 2 Minuten, von C und B um 5 Minuten. Trotzdem diese Unterschiede regelmäßig wiederkehrten, möchte ich einen bindenden Schluß daraus nicht ziehen; die Zahlenwerte sind deshalb auch im Versuchsteil nicht aufgenommen. b) Eine Untersuchung der Absorptionsspektren von A und B in Benzol nach der Methode von Suhrmann und Huppert ließ keine Unterschiede erkennen: ein Schluß ist daraus nicht zu ziehen, da die Messungen für die sich rasch umlagernden Chloride zu lange Zeit beanspruchen. c) Bei Betrachtung der Schmelzen ergibt sich, daß diese wohl nicht gleich sein können, denn je nach Behandlung der Schmelze A kommt man zu verschiedenen Ergebnissen. Es handelt sich aber doch wohl um Zeitreaktionen, um von A zu C oder B bzw. von C zu B zu gelangen. d) Bei Isomeren muß ihre Mischprobe eine Schmelzpunktserniedrigung zeigen. Auch dies ist der Fall. Setzt man A dem hochschmelzenden B zu, so wird der Schmelzpunkt von B erniedrigt. Der andere Fall, wo der Schmelzpunkt von A herabgesetzt wird, läßt sich praktisch kaum ausführen, weil der Depression die Umwandlung, besonders in Gegenwart von B, welches anscheinend impfend wirkt, entgegensteht. e) Es spricht nicht für Polymorphie, wenn die verschiedenen festen Formen nebeneinander beständig sind. So wurden gelegentlich Kristalle erhalten, die als Zentrum kleine hochschmelzende Linsen B hatten, welche von Warzen A umhüllt waren. Durch Trocknen der Kristalle konnte der Zustand stabilisiert werden, die Präparate sind jetzt viele Monate unverändert haltbar (siehe Bild im Versuchsteil, Seite 46). f) Es spricht nicht für Polymorphie, wenn aus Lösungen der Chloride,

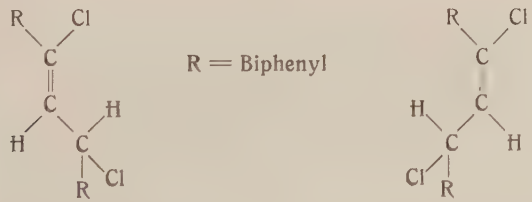
wie es öfter Fall war, die Formen A und B gleichzeitig auskristallisierten, wo B die stabilere war; hingegen ist es erklärlich, wenn die Formen schon vorgebildet in Lösung vorhanden waren, bei der Annahme, daß die Isomerisierung der Form A in Form B auch in Lösung eine Zeitreaktion darstellt.

Versuche, auch verschiedene Formen von Derivaten zu erhalten, wurden nicht durchgeführt. Das zugehörige Carbinol zeigt nur einen Zersetzungs-, keinen Schmelzpunkt; der Methyläther ist ein äußerst empfindlicher Körper, so daß von vornherein mit bestimmten Schwierigkeiten gerechnet werden muß.

b) 1, 5-Dibiphenyl-1, 3-dichlor-pentadien (2, 4) [Chlorid IV].

Gelegentlich wurden hier zwei deutlich verschiedene Kristallformen beobachtet, welche auch verschiedenen Schmelzpunkt zeigten, wobei allerdings angeführt werden muß, daß das Präparat noch nicht vollkommen rein war. Da einige Versuche, die Kristallformen wieder zu erhalten, bisher ergebnislos verliefen, muß die Deutung der Beobachtung dahingestellt bleiben.

Zur Erklärung des Auftretens isomerer Formen wäre zunächst an cis-trans-Isomerie der in dem Molekül vorhandenen Doppelbindungen zu denken. Für Chlorid (III) sind z. B. die folgenden beiden Formen möglich:



Dagegen spricht, daß bei den zahlreichen, nach diesem Typus gebauten Chloriden solche Isomerien nie beobachtet wurden, man also annehmen müßte, daß erst durch den Biphenylrest die Stabilitätsunterschiede bzw. Umlagerungsgeschwindigkeiten in einen Bereich gerückt sind, daß beide Formen isolierbar

werden; ferner das daraufhin festgestellte Auftreten isomerer Formen auch bei solchen Derivaten des Dibiphenylmethans, die überhaupt keine Lückenbindung im Molekül enthalten. Es gelang dies beim Dibiphenylcarbinol $(C_6H_5C_6H_4)_2 \cdot CHOH$ und dem zugehörigen Chlorid, die ebenfalls in zwei isomeren Formen auftreten; ihre Verschiedenheit auch in Lösung haben die Absorptionsspektren einwandfrei ergeben; abgesehen von einer geringeren Umlagerungsgeschwindigkeit der einzelnen Isomeren sind ihre Beziehungen die gleichen, wie sie für die isomeren Formen des Chlorids aus p,p'-Diphenyl-benzalacetophenon beschrieben wurden. Da die Ergebnisse bereits an allgemein zugänglicher Stelle in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1] veröffentlicht sind, ist auf eine Wiederholung an dieser Stelle verzichtet worden. So ist es nicht unmöglich, daß es sich in allen diesen Fällen um verschiedene räumliche Anordnung innerhalb der beiden Biphenylreste handeln könnte, eine Annahme, zu der auch in letzter Zeit andere Beobachtungen aus der Chemie des Biphenyls zwingen[2].

Versuchsteil.

Biphenylacetyl.

Die Darstellung von Biphenylacetyl nach Adam[3] gab äußerst ungleichmäßige Ausbeuten, die auch nicht besser wurden, als das $AlCl_3$ portionenweise in das flüssige Reaktionsgemisch eingetragen wurde[4]. Legt man bei der Darstellung die Mengenverhältnisse nach Adam zugrunde, so beobachtet man, daß beim Berühren des $AlCl_3$ mit der Lösung bald eine heftige Reaktion einsetzt, das $AlCl_3$, wenn es in Reaktion tritt, leicht mehr oder weniger zusammenbackt, da das Reaktionsprodukt ebenfalls fest ist, und daß am Ende der Reaktion eigentlich nur ein großer, fester Reaktionskuchen vorhanden ist. Diese Mängel werden um so mehr in Erscheinung

---

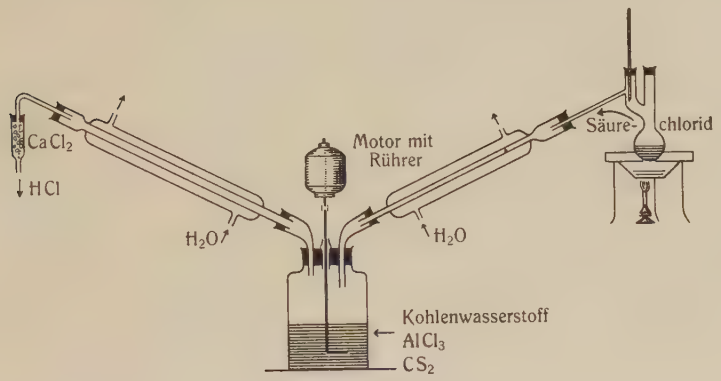
[1] Straus und Demus, Ber. **59**, 2426 (1926).

[2] Wieland und Krause, A. **443**, 133 (1925).

[3] Ann. ch. (6) **15**, 255 (1888): Willgerodt, J. pr. (2) **81**, 394 (1910); Dilthey, J. pr. (2) **101**, 194 (1921).

[4] Siehe Houben-Weyl, II, S. 448, 645, 2. Aufl.

treten, je größer die Ansätze sind. Zur Abhilfe wurde folgende Versuchsanordnung getroffen:



Versuchsanordnung für Friedel-Crafts Synthesen.

In der Pulverflasche befinden sich Biphenyl, CS_2 und gepulvertes, vorgetrocknetes $AlCl_3$[1] Die Menge des CS_2 muß so gewählt sein, daß bis zum Ende der Umsetzung durchgerührt werden kann und Verharzung infolge örtlicher Überhitzung vermieden wird. Das Acetylchlorid destilliert man direkt in das Reaktionsgemisch hinein. Der Gang der Umsetzung läßt sich durch die Tropfgeschwindigkeit leicht regeln. Luftfeuchtigkeit wird bei dieser Apparatur vollkommen ausgeschaltet, sie erlaubt ferner, die benötigten Säurechloride z. B. aus $POCl_3$ und dem Na-Salz der Säure in der gleichen Apparatur darzustellen und sie frisch bereitet der Synthese durch Destillation zuzuführen und dürfte für viele ähnliche Synthesen verwendbar sein.

Zur Darstellung des Biphenylacetyls wurden jeweils 40 g Biphenyl, 50 g gepulvertes $AlCl_3$ und 240 ccm CS_2 auf einmal verwendet und 29 ccm Acetylchlorid unter Rühren zudestilliert. Nach etwa $1^1/_4$ Stunde entweicht fast keine HCl mehr. Nun wurde das Reaktionsgemisch in einem Wasserbad auf 38° erwärmt, wobei die letzten Anteile an HCl nach etwa 30 Minuten

[1] Über den Einfluß der Beschaffenheit des $AlCl_3$ für die Friedel-Craftsche Synthese ist viel geschrieben worden (vgl. Houben-Weyl, 2. Aufl., II, 570). Es wurden durchwegs gute und sehr gleichmäßige Resultate erhalten, als das verwendete $AlCl_3$ (technisches der J. G. Farbenindustrie) vor der Verwendung gepulvert, jeweils im Vakuum etwa 24 Stunden über H_2SO_4 und Kali getrocknet wurde.

entwichen waren. Die Reaktionsmasse ist zum Schluß ein dickbreiiger Schlamm von brauner Farbe; beim Abnutschen erhält man das äußerst fein verteilte, feste Reaktionsprodukt. Man zersetzt, ohne zu waschen, vorsichtig mit Eis und erhält fast weißes Produkt. Es wurde in Benzol aufgenommen, mit $CaCl_2$ getrocknet, filtriert und zur Kristallisation stark eingeengt. Ausbeute: 1. Anteil etwa 32 g (111° Sintern, 115—118° Schmelzen), weiß; 2. Anteil etwa 17 g beim vollständigen Abdampfen der Mutterlauge (106—109° Schmelzen), hellbraun. Die weitere Reinigung geschieht vorteilhaft beim 1. Anteil durch Umkristallisieren aus Petroläther, beim 2. Anteil durch Vakuumdestillation im Säbelkolben. Reinausbeute: 40—43 g (Smp. 121°).

Abkömmlinge des p, p′-Diphenyl-benzalacetophenon.

p, p′-Diphenyl-benzacetophenon (I).

Man löst 22,75 g Biphenylaldehyd[1] (1 Mol) und 24,5 g Biphenylacetyl (1 Mol) in 250 ccm Alkohol am Wasserbad und setzt unter Umschwenken 50 ccm 5%iges Na-Äthylat zu. Es entsteht sofort ein lichtgelber, dicker Brei. Nach etwa einer Stunde Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Rohausbeute: 40 g (Smp. 190—191°); (1 g) aus (17 ccm) Benzol umkristallisiert:

[1] Gattermann, A. **347**, 347 (1906). Das verwendete $AlCl_3$ war technisches, nochmals getrocknet. Die Gase wurden 33 Stunden eingeleitet, Feuchtigkeit besonders peinlich ausgeschlossen. Statt der von Gattermann angegebenen 30% wurden mehrmals bis 85% an Rohaldehyd = 70% isolierter reiner Aldehyd erhalten. Ein Versuch, mit Formylchlorid in statu nascendi zu arbeiten, indem nach der bewährten Versuchsanordnung für Biphenylacetyl $POCl_3$ in das übliche Reaktionsgemisch, dem eine entsprechende Menge HCOONa beigefügt war, hinein destilliert wurde, blieb erfolglos. Dabei entwichen CO und HCl in großen Mengen, das Reaktionsgemisch zeigte nach einer Stunde die sonst übliche dunkle Farbe, bei der Aufarbeitung wurde aber sämtliches Biphenyl wieder zurückgewonnen. Versuche zum Nachweis einer Komplexverbindung aus $AlCl_3$ und Biphenyl, für die sich Andeutungen fanden, hatten vorerst kein eindeutiges Ergebnis.

30—35 g lichtgelbe Blättchen, Smp. 196—197°; löslich in Benzol, Essigester, CCl_4, schwer löslich in Alkohol.

0,1620 g Substanz: 0,5330 g CO_2, 0,0788 g H_2O.
$C_{27}H_{20}O$ (360,16). Ber.: C 89,96%, H 5,60%.
Gef.: C 89,72%, H 5,44%.

Konz. Schwefelsäure färbt sich mit dem Keton zuerst rotviolett an, der Farbton der Lösung wird bald orangerot, gelbrot fluoreszierend. Die beiden folgenden Versuche sollten über die Vorgänge bei der oben angeführten Farbreaktion Aufschluß geben. a) 1 g Keton wurde mit 10 ccm konz. H_2SO_4 angerieben. Der violette Brei wurde gleich auf Eis gegossen, der abgeschiedene Niederschlag durch den Smp. 193—194° und die Mischprobe als unverändertes Keton gekennzeichnet. b) Verteilt man den violetten Brei (Mengen wie bei a) in einer größeren Menge Schwefelsäure, so entsteht eine in der Durchsicht violette Lösung, deren Farbton aber bald orangerot, fluoreszierend wird und nun bestehen bleibt. Gießt man jetzt, $3^1/_2$ Stunden nach dem Verreiben, auf Eis, so entsteht ein fleischfarbener, kolloidaler Niederschlag, der sich kaum filtrieren ließ, nicht gereinigt werden konnte, in organischen Lösungsmitteln unlöslich war und nicht mehr weiter untersucht wurde.

1,3-Dibiphenyl-1,3-dichlor-propen (2) (III).

a) Mit Oxalylchlorid. In einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler wurden 15 g trockenes Keton (I) mit 23 ccm Oxalylchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß am Wasserbad erwärmt. Unter lebhafter Gasentwicklung geht das sich fleischrot anfärbende Keton allmählich braungrün innerhalb 5 Stunden in Lösung. Man setzt 25 ccm scharf getrockneten Petroläther (40—60°) zu und läßt in Eis auskristallisieren. Nun wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen, rasch auf Ton abgepreßt und sofort im Vakuum über H_2SO_4 und Kali getrocknet. Rohausbeute: 15 g, Smp. 120—127°.

b) Mit PCl_5[1]. 10 g trockenes Keton (1 Mol) werden in 160 ccm scharf getrocknetem Benzol in der Siedehitze gelöst; man setzt 7,5 g (1,3 Mol) gepulvertes und getrocknetes PCl_5 in 2 Portionen zu, wobei leichtes Aufschäumen eintritt. Während 8 Minuten hält man eben nur auf Kochhitze. Das PCl_5 geht in Lösung, diese nimmt einen rotvioletten Farbton an; wenn eine mit einem Glasstab entnommene Probe der Lösung H_2SO_4 blaugrün anfärbt, ist die Umsetzung beendet. Zu langes Erhitzen gibt unreinere Produkte. Nun kühlt man die Lösung rasch etwas ab und schüttelt — um überschüssiges PCl_5 und $POCl_3$ zu entfernen — im Scheidetrichter mehrmals mit frischem Wasser durch, bis Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Der rotviolette Farbton der Lösung schlägt dabei über blau, rot nach hellgelb um. Die benzolische Lösung wird gut über $CaCl_2$ getrocknet, in einem Weithalskolben mit nicht zu wenig $CaCl_2$ versetzt, dann leitet man bei gewöhnlicher Temperatur trockenes HCl-Gas ein. Die anfängliche Trübung durch Wasserbildung ist nach etwa drei Stunden verschwunden. Man saugt im Vakuum die überschüssige HCl ab, setzt frisch geglühte Tierkohle zu, filtriert durch einen Vorstoß in einen Weithalskolben und engt bei 20 bis 25° im Vakuum auf etwa 40 ccm ein. Bereits ausgeschiedenes Chlorid löst man durch Anwärmen, setzt etwa 100 ccm scharf getrockneten Petroläther (40—60°) zu und läßt auskristallisieren. Rohausbeute: etwa 6 g fast reines Chlorid (Schmelzpunkt etwa 120—124°). Die Mutterlauge engt man wie oben ein und setzt wieder Petroläther zu. Falls sich dabei eine braune Schmiere abscheidet, gießt man rasch ab und läßt wieder auskristallisieren: etwa 3,5 g weniger reines Chlorid (Smp. 110—120°).

Zur weiteren Reinigung löst man das auf eine oder die andere Weise erhaltene Roh-Chlorid in der vierfachen Menge CS_2[2] am Wasserbad, setzt (auf 1 g etwa 10 ccm) Petroläther

[1] Die Darstellung mit technischem PCl_5 mißlang ursprünglich, bis es jeweils über H_2SO_4 und Kali im Vakuum getrocknet wurde. Ich beobachtete Gewichtsabnahme bis zu 5% in 16 Stunden.

[2] Über Leinöl destilliert und getrocknet.

(40—60°) bis zur beginnenden Trübung (gegebenenfalls etwas frisch geglühte Tierkohle) zu, filtriert, wäscht mit (etwa 5 ccm) Petroläther nach und läßt auskristallisieren. Man gießt die Lösung ab, wäscht nach und trocknet die an den Wänden ziemlich fest sitzenden Kristalle gleich durch Evakuieren im Kolben. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere Anteile gewinnen. Sämtliche Arbeiten verlangen peinlichen Feuchtigkeitsausschluß. Beim Übergießen mit konz. H_2SO_4 färbt sich unter HCl-Entwicklung das Chlorid dunkel an und bildet allmählich eine blaugrüne Lösung, deren Ablauf blau ist. Mit sonstigen Lösungsmitteln, die zur Komplexbildung neigen, wurde folgendes beobachtet: flüssiges SO_2: leicht löslich, blaugrün, nicht sehr tief gefärbt; mit $POCl_3$: grünlichgelbe Lösung; mit PCl_3: praktisch farblos; mit Acetonitril: schwer löslich, farblos; mit Nitromethan: schwer löslich, farblos, beim Erwärmen intensiv gelb, beim Abkühlen bleibt die Farbe bestehen; Acetylchlorid: hellgrüne Lösung; mit Benzylcyanid: löslich, etwas gelblich; Tetrachloräthan: kalt und heiß farblos löslich; mit $SOCl_2$: grünlichgelb; mit HCl-Gas: auch in der Kältemischung keine Färbung mit festem Chlorid. Zur Verseifung wurde das Chlorid mit Eisessig am Wasserbad erwärmt, bis alles in Lösung ging; beim Erkalten kristallisierte gelbes Keton, Smp. 194°, Mischprobe. Der Versuch wurde mit allen drei der im folgenden beschriebenen Formen mit gleichem Ergebnis durchgeführt.

Die Kristallformen des Chlorides[1].

a) Niedrigschmelzende Form (Warzen A): Man geht wie beim Umkristallisieren vor, hält aber das Chlorid in Benzol oder CS_2 etwa 20 Minuten in der Kochhitze, setzt Petroläther zu und läßt bei kühler Zimmertemperatur auskristallisieren. Die bei 105° schmelzende Form wurde so in bis zu 2 cm großen Kristallwarzen von weißer Farbe erhalten. In schönster Ausbildung glichen sie in der Form Kugeln bzw. Halbkugeln, die dicht mit Stacheln besetzt sind. Sie zeigen radiales Gefüge,

[1] Vgl. theoretischen Teil.

zerfallen sehr leicht beim Zerdrücken in Fasern und haften infolge elektrischer Ladung stark am Metallspatel, Papier oder Glas.

0,1828 g Substanz: 0,5214 g CO_2, 0,0794 g H_2O.
0,1508 g Substanz: 0,10355 g AgCl (Kalkmethode).

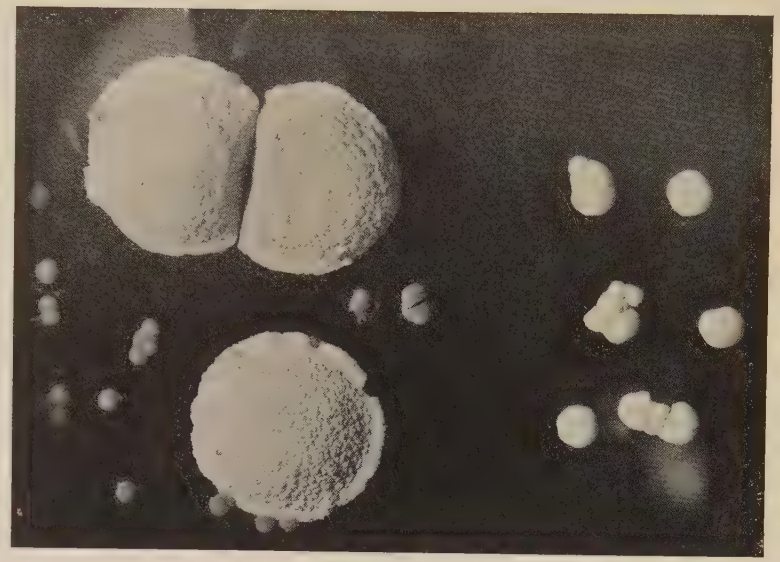
$C_{27}H_{20}Cl_2$ (415,08). Ber.: C 78,06%, H 4,857%, Cl 17,086%.
Gef.: C 77,98%, H 4,86 %, Cl 16,99 %.

b) Hochschmelzende Form (Linsen B). Die bei 128° bis 129° höchstschmelzende Form wurde bis 2 mm groß, weiß erhalten, in der Form ganz einer Linsenfrucht ähnelnd. Die Kristalle sind sehr dicht und hart, beim Zerdrücken erhält man ein körniges Pulver. Sie zeigen die elektrischen Erscheinungen wie bei a).

c) Mischkristalle (Linsen C). Bei 112° klar schmelzend. Sie wurden bis 4 mm groß, von der Gestalt wie b) erhalten, weiß, jedoch nicht mit so glatter Oberfläche. Sie lassen sich leichter zerdrücken und zeigen dabei ein mehr radiales, faseriges Gefüge, ähnlich Form A. Eigenschaften: alle drei Kristallformen leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, CS_2; schwer löslich in Petroläther, Äther, Xylol; sehr empfindlich gegen OH-haltige Lösungsmittel; trocken aufbewahren. Nebenstehend die Abbildung der drei Kristallformen: links Warzen A (2 cm natürlicher Größe) und Linsen B (2 mm natürlicher Größe), welche gleichzeitig aus der Lösung auskristallisierten; rechts Mischkristalle C (4 mm natürlicher Größe).

Überführung der bei 105° schmelzenden Form in die hochschmelzende Form B.

a) Durch Erhitzen. 0,6 g analysiertes Chlorid A wurden in ein gut getrocknetes Reagenzglas gefüllt, mit Gummistopfen und Chlorcalciumrohr verschlossen auf 12 mm evakuiert und in ein Bad von 115° eingetaucht, wobei die Temperatur auf 112° fiel. Nach 3 Minuten war trübe Schmelze eingetreten, die nach 5 Minuten klar war. Nun wurde 40 Minuten auf 115° gehalten, wobei die Schmelze schon nach etwa 20 Minuten anscheinend ganz fest geworden war. Die erkaltete



Abbildungen der drei Kristallformen.

Links: Warzen A und Linsen B; rechts: Mischkristalle.

Substanz wurde mit etwas Petroläther (40—60°) angerieben, abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 0,5 g (122° sintern, 123—126° schmelzen), mit konz. H_2SO_4 blaugrüne Lösung.

0,1346 g Substanz: 0,3864 g CO_2, 0,0614 g H_2O.
0,1371 g Substanz: 0,0949 g AgCl (Kalkmethode).

$C_{27}H_{20}Cl_2$ (415,08). Ber.: C 78,06%, H 4,86%, Cl 17,09%.
Gef.: C 78,29%, H 5,10%, Cl 17,12%.

b) In Lösung. 1,5 g eines Gemisches aus niedrig- und hochschmelzendem Chlorid wurden in 6 ccm CS_2 am Wasserbad gelöst, mit 22 ccm Petroläther (40—60°) versetzt und in einen Weithalskolben filtriert (Raumtemperatur etwa 25°). Es kristallisierten innerhalb etwa einer Stunde zweierlei Formen aus: bis 1 mm große Linsen B, bis 2 mm große, stachlige Warzen A, die an entnommenen Proben auch durch die Schmelzpunktsbestimmung identifiziert wurden. Beim weiteren Stehen unter dem Lösungsmittel ließ sich gut beobachten, wie die Warzen A abgebaut wurden, nach $1^1/_2$ Stunden waren sie verschwunden, während sich die Zahl der Linsen B vermehrte: 1,3 g 1 mm große Linsen B (Schmelzpunkt 128—129°). Kristallisierten in Winterkälte Form A oder die beiden Formen gleichzeitig aus, so trat auch bei Gegenwart des Lösungsmittels keine merkliche Umwandlung ein. Beträgt aber die Temperatur 20—30°, so geht die Umwandlung in die stabilere Form B viel rascher vor sich.

c) Schmelzpunkt von Gemischen der Chloridformen.

1. 1 Teil A (105°) mit 1 Teil B (128—129°) verrieben.

t_1	t_2	Proben a	Proben b	Proben c	Bemerkungen
a) 106°	—	—			t_1 = Schmelzpunkt-Röhrchen eingetaucht bei:
b) 113°	—	—	—		
c) 121°	—	—	—	si.	t_2 = weiter erhitzt auf:
—	122°	s.	s.	s. si.	s. = schwach sintern.
—	122,5°	—	s. si.	—	si. = sintern.
—	123,5°	s. si.	—	Sm.	s. si. = stark sintern.
—	124°	Schmelzbeginn			Sm. = Schmelzbeginn.
—	125°	trübe Schmelzen			
—	127°	klare Schmelzen			

2. 1 Teil A mit 3 Teilen B verrieben:
bei 115° eingetaucht: stark sinternd (fast trübe Schmelze), nach 3 Minuten hat die Probe bei 117° kristallines Aussehen. 124,5° Schmelzbeginn, 127° klare Schmelze.

Kristalle C.

a) Darstellung durch Impfen. 1,2 g Chlorid A (105°) wurden in 4,5 ccm CS_2 am Wasserbad gelöst, 25 ccm Petroläther (40—60°) zugesetzt, filtriert und mit einem abgebrochenen Schmelzpunktröhrchen geimpft: dieses enthielt niedrigschmelzendes Chlorid A, welches, bei 112° eingetaucht, klar geschmolzen war und nach einigen Augenblicken rasch erkalten gelassen wurde (unterkühlte, homogene Schmelze). Es kristallisierten 0,85 g bis 4 mm große, weiße, wie weiter oben beschriebene Linsen C aus (Smp. 112°).

b) Versuche, um die Natur der Form C aufzuklären. 1 g C wurde nachmittags in 4 ccm CS_2 gelöst, 20 ccm Petroläther (40—60°) zugesetzt und filtriert (Sommer): nach etwa $^1/_2$ Stunde zeigten sich bereits bis zu 3 mm große weiße Linsen. Von ihnen wurde eine Probe (I) entnommen, im übrigen weiter über Nacht stehen gelassen. Die großen Linsen waren nun sämtlich verschwunden und statt ihrer nur lauter kleine, bis 1 mm große Linsen (II) vorhanden, wie sie sich in geringer Zahl bereits am Abend gezeigt hatten. Es ließen sich auch viele Stellen feststellen, wo sich ehedem die Linsen I befanden und die jetzt von Aggregaten der kleinen Linsen II besetzt waren, die sich aus ersteren bei der Umwandlung gebildet hatten.

I. Smp. 112° wie Muttersubstanz, also Linsen C.
II. 0,7 g kleine Linsen: Smp. 128—129°.

c) 1,5 g hochschmelzendes Chlorid B wurden in 6 ccm CS_2 gelöst, 25 ccm Petroläther (40—60°) zugesetzt, filtriert und mit einem abgebrochenen Schmelzpunktsröhrchen geimpft: dieses enthielt Chlorid C, wurde bei 106° eingetaucht, wobei es trüb schmolz, und nachher rasch abgekühlt (also zwei Phasen: fester und unterkühlter flüssiger Anteil).

1. Etwa vier Fünftel des auskristallisierten Anteiles bis 4 mm große Warzen (Smp. 105°), also Form A.
2. Etwa ein Fünftel bis 1 mm große Linsen B (Smp. 128—129°).

Beim Stehen mit dem Lösungsmittel verwandelte sich Form A wieder in die hochschmelzende Form B.

Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte besonders Versuch a und c nicht immer gelingen. „Impfen“ dürfte bei diesen Chloridformen manchmal Erfolg haben, wenn mit einer stabileren Form geimpft wird und keine zu tiefen Temperaturen die Umwandlung verzögern.

Komplexverbindung des Chlorides mit $HgCl_2$: $C_{27}H_{20}Cl_2 \cdot 6\,HgCl_2$[1].

1 g Chlorid in 15 ccm scharf getrocknetem Benzol und 40 ccm Petroläther (40—60°) wurde mit 2 g $HgCl_2$ in 100 ccm Äther versetzt, wobei ein violetter Niederschlag ausfällt. Zur vollständigeren Ausfällung wurden noch unter Umschwenken tropfenweise 160 ccm Petroläther zugesetzt. Der sich zusammenballende violette Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit etwas Benzol gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,7 g dunkelviolettes, kristallines Pulver; sehr empfindlich gegen OH-haltige Lösungsmittel; löst sich in absolutem Äther, Benzol farblos, unter Dissoziation in die Komponenten auf; trocken aufbewahren.

0,1019 g Substanz: 0,0994 g AgCl (Kalkmethode).
0,1503 g Substanz: 0,0308 g organische Substanz, 0,1020 g HgS.

$C_{27}H_{20}Cl_{14}Hg_6$ (2044,08).

Ber.: Cl 24,29%, Hg 58,88%, organische Substanz als Chlorid[2] 20,30%.
Gef.: Cl 24,13%, Hg 58,50%, organische Substanz als Chlorid 20,49%.

Gesättigte ätherische Lösungen von Chlorid und $HgCl_2$ bleiben beim Mischen klar; Abscheidung der Komplexverbindung erfolgt erst beim Einengen oder auf Zusatz von Petroläther; auf diese letztere Art erhält man die Verbindung in besser filtrierbarer und leichter auswaschbarer Form. Im klaren Filtrat der Komplexverbindung ließ sich auch nach 2 Tagen Chlorid durch die blaugrüne Farbreaktion mit konz. H_2SO_4, gelöstes $HgCl_2$ durch Ausschütteln mit NaCl-Lösung und Fällen mit H_2S nachweisen.

[1] Zur Kontrolle wurde auf gleiche Weise die Komplexverbindung des Chlorides aus Dibenzalaceton dargestellt, analysiert und in Übereinstimmung mit den früheren Angaben auf 1 Mol Chlorid 4 Mol $HgCl_2$ gefunden (Straus und Ecker, Ber. **39**, 2993 (1906).

[2] Umwandlungsprodukte des Chlorides, die sicherlich bei der Zersetzung entstehen, wurden vernachlässigt, da sie bei der Berechnung kaum ins Gewicht fallen dürften. Über die Ausführung der Analyse vergleiche Ber. **37**, 3284 (1904).

1,3-Dibiphenyl-1-methoxy-3-chlor-propen (2) (V):

3 g Chlorid (1 Mol) in 12 ccm scharf getrocknetem Benzol werden heiß mit 80 ccm heißer Na-Methylatlösung (1,2 Mol) versetzt, man filtriert von gelblichen Verunreinigungen ab. In der Kälte bilden sich weiße, moosartig verästelte Kristalle aus, die man mit CH_3OH wäscht: 2,7 g (112° Sintern, Smp. 113° bis 114°). Man löst in Benzol (auf 1 g 2,5 ccm) und setzt hierauf (25 ccm) heißen CH_3OH zu: 2,5 g Smp. 116°; sehr stark säureempfindlich, über $CaCl_2$ und Kali trocknen; löslich in Benzol, CS_2, schwer löslich in Äther, CH_3OH; konz. H_2SO_4 löst blaugrün (wie Chlorid).

0,1734 g Substanz: 0,5211 g CO_2. 0,0900 g H_2O.
0,1568 g Substanz: 0,0551 g AgCl (Kalkmethode).

$C_{28}H_{23}OCl$ (410,64). Ber.: C 81,82%, H 5,65%, Cl 8,64%.
Gef: C 81,96%, H 5,81%, Cl 8,69%.

Auch sorgfältig eingeschmolzener, im Röhrchen selbst noch längere Zeit vorher getrockneter Methyläther zeigt nach wechselnder Zeit rote Pünktchen und wird von ihnen aus durchgehend zinnoberrot. Beim Öffnen entweicht Chlormethyl. Der Rückstand ist Keton (Smp. 190—192°, Mischprobe[1]). Beim Ewärmen mit CH_3OH unter Zusatz einer Spur Eisessig und HCl entsteht reines Keton, Smp. 195—196°; Mischprobe. Rückverwandlung in das Chlorid: In die Lösung von 0,2 g in 10 ccm scharf getrocknetem Benzol wurde nach Zugabe von $CaCl_2$ 3 Stunden lang trockenes HCl-Gas eingeleitet. Von drei Fällen färbte sich dabei zweimal die Lösung weinrot, es war Keton entstanden. Einmal blieb die Lösung gelblich; überschüssige HCl wurde im Vakuum abgesaugt, dann wurde die filtrierte, farblose Lösung im Vakuum eingeengt und mit etwas Petroläther (40—60°) versetzt. Schmelzpunkt der Kristalle: 123—125° (Mischprobe mit hochschmelzendem Chlorid 124° bis 125°); H_2SO_4-Reaktion: blaugrün.

[1] Vgl. Straus, A. **374**, 136 und 154 (1910); Straus und Heyn, A. **445**, 97 (1925).

Oxydation mit Permanganat[1]: 3,9 g wurden in 170 ccm permanganatbeständigem Aceton mit 3,15 g $KMnO_4$ (ber. 3 g für 3 Atome O) in 180 ccm Aceton versetzt. Bei der Durchschnittstemperatur von 22° war die Lösung nach 23 Stunden restlos entfärbt. Über die weitere Aufarbeitung vergleiche[1] Acetonische Lösung: Neutralrückstand 2,7 g (80° Sintern, 85—100° Schmelzen, Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 blaugrün). Aus 6 ccm heißem Benzol und 60 ccm kochendheißem CH_3OH: 2,4 g weiße, moosartig verästelte Nadeln, Smp. 116° (Mischprobe mit Methyläther 116°). Säuren: Zur etwaigen Trennung von p-Phenylmethoxymandelsäure und Biphenylcarbonsäure wurde nach H. v. Schiller[2] verfahren: 1 g der erhaltenen Säure wurde in 5 ccm 10%iger Sodalösung und 25 ccm Wasser heiß gelöst und das beim Erkalten auskristallisierte Na-Salz, das die Methoxysäure enthalten sollte, in 120 ccm Wasser heiß gelöst und mit 5 g Magnesiumsulfat in 10 ccm versetzt; dabei fiel sofort ein weißer Niederschlag aus. Nun wurde auf etwa 70 ccm eingeengt, nach dem Erkalten erneut filtriert und das Filtrat, in dem sich nun die Methoxysäure befinden sollte, mit verdünnter Salzsäure angesäuert: 0,05 g, Smp. 220° (Mischprobe mit Biphenylcarbonsäure 220°). Aus dem abfiltrierten Mg-Salz wurde ebenfalls die Säure in Freiheit gesetzt: 0,9 g, Smp. 220° (Mischgrobe wie vorher). Auch aus dem Braunstein ließ sich nur Biphenylcarbonsäure erhalten (1 g, Smp. 220°, Mischprobe). 0,3244 g Rohsäure von einer zweiten Oxydation herrührend gaben nach Zeisel keine Spur Methoxyl.

1,3-Dibiphenyl-1-oxy-3-chlor-propen (2) (VII):

Man löst 3 g Chlorid (1 Mol) mit 50 ccm Benzol und 180 ccm Äther in einer Flasche und schüttelt mit AgOH aus 1,6 g $AgNO_3$ (1,3 Mol), das mit ausgeglühter Kieselgur verrieben ist[3]. Nach dreistündigem Schütteln wird die Lösung filtriert, über K_2CO_3 getrocknet und im Vakuum abgedampft. Rohausbeute: 2,6 g, 133° Sintern, 135—136° Schmelzen unter Zersetzung). Man löst in (auf 2,6 g 26 ccm) CS_2 am Wasserbade, filtriert und setzt (20 ccm) Petroläther (40—60°) zu. 2,3 g weiße, asbestartig verfilzte Nadeln, Smp. 139—140° unter Zersetzen; löslich in Benzol, CS_2, schwer in Petroläther, Äther; empfindlich gegen Säure, über $CaCl_2$ und Kali trocknen; mit konz. H_2SO_4: blaugrün wie Chlorid; Lösung in flüssigem SO_2: bläulich grün, heller als beim Chlorid.

[1] Straus, A. **393**, 286 (1912).

[2] Diplomarbeit, Breslau 1925.

[3] Straus und Caspari, Ber. **40**, 2689 (1907).

0,1503 g Substanz: 0,4486 g CO_2, 0,0738 g H_2O.
0,1627 g Substanz: 0,0598 g AgCl (Kalkmethode).

$C_{27}H_{21}OCl$ (396,63). Ber.: C 81,69%, H 5,34%, Cl 8,94%
Gef.: C 81,40%, H 5,49%, Cl 9,09%.

Überführung in Keton erfolgt wie beim Methyläther. Smp. 195° bis 196° (Mischprobe).

Umwandlung in den Methyläther (V): Eine warmgesättigte Lösung des Carbinols in CH_3OH wurde mit einem Tropfen ganz schwach HCl-haltigen Methylalkohols versetzt. Beim Stehen bildeten sich weiße, moosartig verästelte Kristalle, Smp. 113—115° (Mischprobe 114°; mit konz. H_2SO_4 blaugrün). Rückverwandlung in Chlorid (III) wie beim Methyläther (V), Fehlschläge durch Ketonbildung wie dort wurden nicht beobachtet: Smp. 124—125° (Mischprobe 125°, mit H_2SO_4 blaugrün).

Acetal des p,p'-Diphenyl-benzalacetophenons (X):

0,75 g Methyläther[1] werden in 15 ccm trockenem Benzol heiß gelöst, mit 50 ccm 3%iger Na-Methylatlösung, welche kochend heiß sein muß, damit keine Ausfällung erfolgt, versetzt und 24 Stunden gekocht, wobei sich die Lösung allmählich rötlich anfärbt und etwas flockiger Niederschlag abscheidet. Nun wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, mehrmals zur Entfernung des Alkohols mit Wasser durchgeschüttelt und über K_2CO_3 getrocknet. Der Äther wird zuletzt im Vakuum abgedampft. 0,7 g (137° Sintern, Smp. 143—144°). Man löst in (auf 1 g 3,5 ccm) heißem Benzol, setzt (50 ccm) kochendheißen CH_3OH und etwas frisch geglühte Tierkohle zu und filtriert: 0,6 g weiße Nadeln Smp. 148°; löslich in Benzol, schwer löslich in CH_3OH, Äther; stark säureempfindlich, beim Umkristalliseren stellt man zweckmäßig eine offene Ammoniakflasche auf; mit konz. H_2SO_4: wie Keton (I).

0,1381 g Substanz: 0,4334 g CO_2, 0,0826 g H_2O.

$C_{29}H_{26}O_2$ (406,21). Ber.: C 85,67%, H 6,45%.
Gef.: C 85,59%, H 6,69%.

[1] Wahrscheinlich auch Chlorid (III) verwendbar.

Geschwindigkeit des Cl-Austrittes: 0,3111 g Methyläther mit 8,64% Cl nach fünfstündigem Kochen gefunden 0,0459 g AgCl = 3,65% Cl. Setzt man zur Lösung des Acetals in heißem Benzol-Methylalkohol eine Spur HCl zu, so fällt Keton: Smp. 194° (Mischprobe 195°).

Abkömmlinge des p, p'-Diphenyl-Dibenzalacetons.

p, p'-Diphenyl-dibenzalaceton (II):

22,75 g Biphenylaldehyd (2 Mol) werden in 40 ccm Alkohol am Wasserbad gelöst. Man setzt nun 3,63 g Aceton (1 Mol) in Form einer genau gestellten etwa 15%igen alkoholischen Lösung, hierauf gleich 15 ccm 5%iges Na-Äthylat zu. Es entsteht sofort ein dicker, hellgelber, kristalliner Brei. Nach 1 Stunde Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 23 g (215° Sintern, Smp. 230—233°). Man kristallisiert aus heißem Xylol (50 ccm auf 4 g) um: 17 g hellgelbe, feine Blättchen, Smp. 246°; in Xylol am leichtesten, in Benzol schwer, in Alkohol fast unlöslich. Beim Übergießen mit konz. H_2SO_4 läßt sich das Keton zu einem dunklen Pulver verreiben, das im ersten Augenblick die H_2SO_4 blauviolett anfärbt. Es geht verhältnismäßig rasch in Lösung, welche dann in der Durchsicht rot, im Ablauf blaustichig rot ist und gelbrot fluoresziert.

0,1360 g Substanz: 0,4491 g CO_2, 0,0723 g H_2O.
$C_{29}H_{22}O$ (386,18). Ber.: C 90,12%, H 5,74%.
Gef.: C 90,06%, H 5,95%.

1,5-Dibiphenyl-1,3-dichlor-pentadien (2,4) (IV):

In einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 10 g trockenes Keton mit 50 ccm scharf getrocknetem Benzol und 10 ccm Oxalylchlorid[1]

[1] Chlorierungsversuche mit PCl_3 führten zu keinem Ergebnis; bei wiederholten Versuchen konnte festgestellt werden, daß die grüne Schwefelsäurereaktion erst nach Zugabe von 2 Mol PCl_5 eintrat. Außerdem scheinen

in Wasser[1] von etwa 65° erwärmt. Unter Gasentwicklung färbt sich die Flüssigkeit allmählich bräunlichrot, wobei das Keton sich löst. Nach Beendigung der Gasentwicklung (2—3 Stunden) läßt man erkalten. Bei vollständiger Umsetzung ist die Farbreaktion der Lösung mit H_2SO_4 rein grün. Es wurden nun etwa 130 ccm scharf getrockneter Petroläther (40—60°) zugesetzt, die sich ausscheidenden Kristalle unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und sofort im Vakuum über H_2SO_4 und Ätzkali getrocknet. Rohausbeute: 9 g (164° Sintern, Smp. 166°). Man löst in CS_2 am Wasserbad (auf 1 g 22 ccm), gibt frisch geglühte Tierkohle zu, filtriert. Nun setzt man noch (auf 1 g 50 ccm) Petroläther zu und läßt stehen: 7,5 g weißer, fein kristalliner Niederschlag, Smp. 173—174° unter Zersetzung; löslich in Benzol, CS_2, schwer in Petroläther, Äther; sehr empfindlich gegen OH-haltige Lösungsmittel, trocken aufbewahren. H_2SO_4-Reaktion grün unter HCl-Entwicklung, in dünner Schicht bläulichgrün.

0,1532 g Substanz: 0,4428 g CO_2, 0,0725 g H_2O.
0,1799 g Substanz: 0,1156 g AgCl (Kalkmethode).

$C_{29}H_{22}Cl_2$ (441,096). Ber.: C 78,90%, H 5,03%, Cl 16,08%.
Gef.: C 78,83%, H 5,29%, Cl 15,90%.

Aus Mutterlaugen des Chlorids kristallisierten gelegentlich nach dem Einengen am Wasserbad bei Zimmertemperatur Warzen aus (ähnlich Chlorid III). Bei 159° eingetaucht: Schmelzen und Zersetzen, H_2SO_4-Reaktion grün. Gelegentlich wurden 5 g Chlorid (Smp. 169—170°) in 160 ccm CS_2 gelöst und langsam auskristallieren gelassen: 2,2 g knöllchenförmige Aggregate, bei 166° eingetaucht Sintern, Smp. 167—169°. Schmelzpunkt der Gemische: 1 Teil Warzen mit 1 Teil Knöllchen verrieben, bei 160° eingetaucht Sintern, 168° Schmelzen. Im allgemeinen wurde jedoch, da das schwerlösliche Chlorid beim Erkalten schnell auskristallisiert, ein Kristallpulver gewonnen, dessen Form nicht näher zu erkennen war.

Mit Lösungsmitteln, die zur Komplexbildung neigen, wurde folgendes beobachtet: In flüssigem SO_2 schwer löslich, in dicker Schicht gelblichgrün, in dünner Schicht bläulichgrün. PCl_3: rötliche Lösung (gleich starke

in der Wärme rasch Nebenreaktionen einzusetzen, so daß die Versuche abgebrochen wurden.

[1] Auf dem Wasserbade entstehen anscheinend leichter braune, unreinere Produkte.

Benzollösung gelblich). $SOCl_2$, $POCl_3$: gelbrote Lösung, rot dichroitisch. Acetylchlorid: Lösung zunächst grünlich, geht in blau über. Nitromethan: schwer löslich, praktisch farblos, in der Hitze gelb. Acetonitril, Benzylcyanid: Lösungen auch heiß farblos. Acetylentetrachlorid: Lösung erst in der Hitze grünlich. Benzonitril: Lösung intensiv gelb tingierend[1]. Mit HCl-Gas tritt auch in Kältemischung keine Färbung des festen Chlorides auf.

Komplexverbindung mit $HgCl_2$: $C_{29}H_{22}Cl_2 \cdot 5\,HgCl_2$.

Zu 0,6 g Chlorid in 12 ccm scharf getrocknetem Benzol wurden 2 g $HgCl_2$ in 100 ccm Äther unter Umschwenken zugegeben. Es fallen violette Flocken aus, zu deren vollständiger Abscheidung noch 90 ccm Petroläther (40—60°) tropfenweise unter Umschwenken zugefügt wurden. Der Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit Benzol gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet: 1,2 g stark dunkelviolettes, kristallines Pulver, mit bronzefarbenem, metallischem Strich beim Zerreiben, sehr empfindlich gegen OH-haltige Lösungsmittel, löst sich in absolutem Äther und Benzol farblos, unter Dissoziation in die Komponenten auf.

0,1060 g Substanz: 0,1018 g AgCl (Kalkmethode).
0,1542 g Substanz: 0,0371 g organische Substanz: 0,0994 g HgS.

$C_{29}H_{22}Cl_{12}Hg_5$ (1798,6).
Ber.: Cl 23,66%, Hg 55,77%, organische Substanz als Chlorid 24,52%.
Gef.: Cl 23,77%, Hg 55,58%, organische Substanz als Chlorid 24,07%[2].

1,5-Dibiphenyl-1-oxy-3-chlor-pentadien (2,4) (VIII).

a) Mit AgOH. 4 g Chlorid in 700 ccm Benzol wurden mit feuchtem AgOH aus 2 g $AgNO_3$ und geglühter Kieselgur[2] 5 Stunden geschüttelt, filtriert und über K_2CO_3 getrocknet; das Benzol wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgesaugt. 3,2 g (115° Sintern, 120° Schmelzen unter Zersetzung). Man löst in CS_2 (auf 1 g 21 ccm), filtriert und setzt dann (25 ccm) Petroläther (40—60°) zu: 2,6 g weiße, feine Nadeln,

[1] Chlorid aus unsubstituierten Dibenzalaceton: Mit Benzonitril: Lösung intensiv gelb tingierend; mit Acethylchlorid: gelb.

[2] Vgl. bei Chlorid III.

Smp. 127—128° unter Gasentwicklung; säureempfindlich, über $CaCl_2$ und Kali aufbewahren; ziemlich schwer löslich in Benzol und CS_2, sehr schwer in Petroläther; mit H_2SO_4 grün wie Chlorid. In flüssigem SO_2: grün löslich, Farbton weniger intensiv als beim Chlorid.

0,1306 g Substanz: 0,3937 g CO_2, 0,0662 g H_2O.
0,1330 g Substanz: 0,0457 g ACl (Kalkmethode).
$C_{29}H_{23}OCl$ (422,64). Ber.: C 82,34%, H 5,49%, Cl 8,39%.
Gef.: C 82,22%, H 5,67%, Cl 8,49%.

b) Durch Umsetzung mit Wasser. 1 g Chlorid werden in 170 ccm Benzol gelöst und mit 150 ccm Wasser 2 Stunden geschüttelt. Die benzolische Lösung wird von der wässerigen Schicht abgetrennt, mit K_2CO_3 getrocknet, filtriert und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum eingeengt. 0,7 g bei 120° Sintern, 122—123° Schmelzen unter Zersetzung.

Zur Umwandlung in das Keton (II) erwärmt man etwas Carbinol in CH_3OH mit einer Spur Eisessig und HCl einige Zeit am Wasserbad und läßt erkalten: Smp. 241° (Mischprobe 243°).

Umwandlung in das Chlorid (IV): 0,2 g Carbinol werden bei gewöhnlicher Temperatur in 40 ccm scharf getrocknetem Benzol gelöst, nach Zugabe von $CaCl_2$ etwa 2 Stunden lang mit trockner HCl behandelt; die anfänglich durch Wasserbildung getrübte, farblose Lösung muß dann klar sein. Man saugt nun im Vakuum überschüssige HCl ab, filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß und engt bei 20—25° im Vakuum ein. Der auskristallisierte Anteil wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet: Smp. 165—167°, (Mischprobe 170—171°, Farbreaktion wie Chlorid).

Umwandlung in den Methyläther (VI): Man übergießt Carbinol mit CH_3OH und läßt stehen. Das Carbinol geht langsam in Lösung, aus dieser scheidet sich immer dichter werdender wolkiger Niederschlag ab. Nach 24 Stunden wurde filtriert, getrocknet; weiß kristalliner Körper, 147° Sintern, Smp. 149—150°; Mischprobe: 150°; Farbreaktion: grün.

1,5-Dibiphenyl-1-methoxy-3-chlor-pentadien(2,4)(VI).

2 g Chlorid (1 Mol) werden in 30 ccm scharf getrocknetem Benzol am Wasserbad gelöst und mit 60 ccm heißer Na-methylatlösung (1 Mol Na) versetzt. In der Kälte tritt reichliche Ausscheidung von Kristallen ein; man saugt ab, wäscht mit CH_3OH nach und trocknet sofort im Vakuum. 1,5 g (148° Sintern, Smp. 149—150°). Man löst in (1,5 g auf 12 ccm) heißem Benzol, filtriert und setzt (25 ccm) heißen CH_3OH zu. 1,3 g weiße, feine Nadeln; Smp. 150—151°; stark säureempfindlich. Man bewahrt über $CaCl_2$ und Kali auf; löslich in CS_2, Benzol, schwerlöslich in CH_3OH, Petroläther; Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 grün wie beim Chlorid.

0,1587 g Substanz: 0,4790 g CO_2, 0,0810 g H_2O.
0,1492 g Substanz: 0,0478 g AgCl (Kalkmethode).

$C_{30}H_{25}OCl$ (436,66). Ber.: C 82,44%, H 5,77%, Cl 8,12%
Gef: C 82,32%, H 5,71%, Cl 7,93%.

Erwärmt man mit CH_3OH, dem eine Spur Eisessig und HCl zugesetzt sind, kurz am Wasserbad, so erfolgt, ohne daß Färbungen auftreten, Umwandlung in Keton (Smp. 240°, Mischprobe 243°).

Umwandlung in das Chlorid (IV) erfolgt, wie beim Carbinol beschrieben, ohne daß Fehlschläge auftraten[1]. Weißer Körper, 163° Sintern, Smp. 165° (Mischprobe 170°, H_2SO_4-Reaktion grün).

Anhydride des Carbinols (IX).

a) Als das Umsetzungsprodukt aus 1 g Chlorid, nach der Carbinolherstellung mit AgOH, in siedendem Benzol gelöst wurde, kristallisierten nach Petrolätherzusatz (40—60°): 0,7 g weiße Nadeln, die radialstrahlig in Büscheln auftraten; Smp. 181° bis 182°. Aus Benzol unter Petrolätherzusatz umkristallisiert Smp. 182—183°, beim Einhalten dieser Temperatur tritt all-

[1] Vgl. Methyläther (V).

mählich ein Festwerden der Schmelze ein, die dann bei 208° schmilzt (vgl. b). Mit konz. H_2SO_4 farblose Lösung.

3,418 mg Substanz: 10,510 mg CO_2, 1,73 mg H_2O.
3,830 mg Substanz: 0,332 mg Cl.

$C_{58}H_{44}OCl_2$ (827,27). Ber: C 84,13%, H 5,36%, Cl 8,57%.
Gef.: C 83,86%, H 5,66%, Cl 8,67%.

b) Verfährt man wie unter a), so entstand bei noch nicht feststehenden Bedingungen statt der Nadeln auch ein in kleinen Kügelchen kristallisierender Körper; Smp. 207—208°; mit konz. H_2SO_4 farblose Lösung.

3,864 mg Substanz: 11,910 mg CO_2, 1,94 mg H_2O.
3,635 mg Substanz: 0,296 mg Cl.

$C_{58}H_{44}OCl_2$. Ber.: C 84,13%, H 5,36%, Cl 8,57%.
Gef.: C 84,06%, H 5,62%, Cl 8,14%.

Beide Körper wurden gelegentlich der Carbinolherstellung erhalten, ohne daß genauere Bedingungen für ihre Darstellung ermittelt wurden.

p-Phenylbenzylalkohol[1].

In 30 ccm Alkohol mit 5 g gut zerstoßenem Ätzkali wurden, ohne Rücksicht auf ungelöst gebliebenes Kali, 9 g gepulverter Biphenylaldehyd eingetragen. Nach etwa 15 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Ätherauszug (welcher beim Schütteln mit Bisulfitlösung keinen Niederschlag gab) wird mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. 4,2 g gelblich-kristallin, Smp. 97° bis 98°. Durch Umkristallisieren oder Vakuumdestillation 3,7 g, Smp. 101—102°. Beim Ansäuern der wässerigen Schicht erhält man 4,3 g p-Phenylbenzoesäure, Smp. 223°.

Das Verfahren ist sicherer als die von v. Braun angegebene Methode, nach der ich bei zweimaliger Wiederholung keine Umsetzung erzielen konnte. Auch sonst dürfte die Verwendung alkoholischen Kalis für die Durchführung der Cannizzaroschen Reaktion, die früher üblicher gewesen zu

[1] Vgl. J. v. Braun, A. **436**, 305 (1924).

sein scheint[1], vor dem wässerigen Kali den Vorzug verdienen. Auch mit Benzaldehyd werden bessere Ausbeuten erzielt als nach Henle[2].

Zur Überführung in p-Phenylbenzylchlorid wurde der Alkohol in Benzol gelöst, mit $CaCl_2$ versetzt und bei Wasserbadwärme mit trocknem HCl-Gas behandelt. Durch Aufarbeiten der benzolischen Lösung gewinnt man das von J. v. Braun beschriebene Chlorid vom Smp. 68°.

Umsetzungen der Chloride mit Wasser.

I. Unter Schütteln.

Ungefähr 1 g Chlorid wurde genau abgewogen, in 200 ccm trockenem Lösungsmittel gelöst und mit 250 ccm Wasser auf einer rotierenden Schüttelmaschine[3] geschüttelt. Bei Verwendung von Äther wurde vorher das verwendete Wasser mit Äther gesättigt. Als Gefäße dienten Zylinder mit eingeschliffenem Glasstopfen von 750 ccm Inhalt (Länge des Fassungsraumes 21 cm). Die Umdrehungsgeschwindigkeit betrug ziemlich gleichbleibend 20 Umdrehungen/Minute. Lufttemperatur des Versuchsraumes: 14° C im Durchschnitt, mit Abweichungen von ± 0,5°. Gleichzeitig wurden immer je 2 Versuche durchgeführt (2 Gefäße auf der Schüttelmaschine), entweder ein Chlorid mit dem zugehörigen in p-Stellung phenylierten oder das gleiche Chlorid in zwei verschiedenen Lösungsmitteln. Indikator Methylorange. Bürette in $^1/_{20}$ ccm geteilt. Über Ausführung und Art der Berechnung vergleiche Straus und Hüssy, Ber. **42**, 2169 (1909). In der Zusammenstellung der Messungen bedeutet t = Zeit in Stunden, Spalte b = die bei der Einzeltitration von je 20 ccm verbrauchte Menge $\frac{n}{10}$ KOH, c = der daraus errechnete Gesamtverbrauch der Lösung, Cl = die Menge abgespaltenen Chlors in Prozenten der Theorie. Der berechnete Wert ist bei jedem Chlorid in ccm $\frac{n}{10}$ KOH angegeben. Die Messungen in Äther sind bei den einzelnen Chloriden mit A, in Benzol mit B, Petroläther (40—60°) mit P, Tetrachlorkohlenstoff mit T und Schwefelkohlenstoff mit S bezeichnet.

Obwohl die Chloride sich erheblich im Molekulargewicht unterscheiden, wurden nicht äquimolekulare Mengen genommen, da sich mit zu kleinen Einwagen schlecht arbeiten ließ und ferner mit dem Chlorid aus Benzalacetonphenon festgestellt wurde, daß mit 1 g bzw. 0,5 g Einwage die gleichen Werte gefunden wurden. Die von Straus und Hüssy ermittelten Werte

---

[1] Liebig und Wöhler, A. **3**, 254 (1832); Biedermann, Ber. **19**, 2375 (1886); Cannizzaro, A. **88**, 129 (1853) im Gegensatz zur Angabe von Meerwein, A. **444**, 221 (1925).

[2] Org. chem. Praktikum, vgl. L. Claisen, Ber. **20**, 646 (1887), R. Meyer, Ber. **14**, 2394 (1881); Meisenheimer, Ber. **41**, 1420 (1908).

[3] Nach Wagner, Chem. Ztg. 1895, 1419.

lassen sich nicht unmittelbar vergleichen, da meine Versuchsbedingungen (Schüttelgeschwindigkeit, Temperatur) etwas abweichen; doch bleibt dadurch die Reihenfolge der Chloride unberührt. Die Reproduzierbarkeit meiner Werte hängt auch von der Reaktionsfähigkeit des Chlorids ab; bei langsamen Umsetzungen (bis 50 Stunden) fallen geringe Schwankungen der Schüttelgeschwindigkeit und der Temperatur, bzw. die notwendigen Unterbrechungen für Ausführung der Titrationen als Fehlerquellen mehr ins Gewicht. Die vom gebildeten Mittelwert abweichenden Schwankungen betrugen höchstens $\pm 1{,}2\,\%$ (vgl. Tertiär-Butylchlorid in Petroläther). Liegen 2 Messungen vor, so wurden für die Kurvenbilder im theoretischen Teil die Mittelwerte eingezeichnet.

Benzylchlorid (Sdp. 179°) und p-Phenylbenzylchlorid in A; nach 24 Stunden keine nachweisbare Umsetzung.

Diphenylchlormethan[1] (Sdp_{17} 165°).

t	a	b	Cl	t	a	b	Cl
A; 1,0425 g Substanz = 51,47 ccm KOH				B; 1,0170 g Substanz = 50,21 ccm KOH			
2	0,078	0,97	1,9	8			Spur
4	0,181	2,16	4,2	17	0,052	0,49	0,98
8	0,363	4,07	7,9	23	0,078	0,71	1,4
17	0,854	8,74	17	32	0,104	0,91	1,8
23	1,19	11,6	22,6	44	0,208	1,58	3,1
32	1,61	14,7	28,6				
47	2,36	19,6	38,1				
B; 1,0154 g Substanz = 50,13 ccm KOH							
15	0,052	0,75	0,5				
20	0,104	1,04	2				
49	0,23	2,14	4,1	P; 1,0035 g Substanz = 49,54 ccm KOH			
P; 1,0154 g Substanz = 50,13 ccm KOH				1	0,05	0,625	1,3
1,5	0,125	1,56	3,1	5	0,6	6,95	14
5	0,525	6,16	12,3	7	0,925	10,36	20,9
15	2,025	21,91	43,7	12	1,65	17,25	35,6
20	2,65	27,85	55,6	20	2,95	28,3	57,1
26	3,425	34,44	68,7	25	3,7	33,9	68,5

[1] Montagne, C. 1907, I, 477.

t	a	b	Cl	t	a	b	Cl

Dibiphenylchlormethan[1] (Smp. 104°).

A: nach 24 Stunden keine nachweisbare Umsetzung.

P[2]; 1,0030 g Substanz = 28,285 ccm KOH				B; 0,9733 g Substanz = 27,45 ccm KOH			
6	0,5	6,25	22,1	7	0,052	0,54	1,9
24	2,3	26,95	95,3	22,5	0,104	1,04	3,8
44	2,4	28	99	32	0,181	1,7	6,2
				42	0,259	2,28	8,3
				47	0,285	2,44	8,9

Triphenylchlormethan (Smp. 111—112°).

A; 1,000 g Substanz = 35,9 ccm KOH				S; 1,000 g Substanz			
1	0,130	1,62	4,5	0,75	2,75	34,38	95,8
3	0,363	4,3	12	1,5	2,85	35,53	99
8	0,88	9,74	27,1				
18,5	1,76	18,1	50,5	T; 1,000 g Substanz			
24	2,073	20,75	57,8				
31	2,49	23,9	66,5	0,75	2,5	31,25	87,1
48	3,21	28,6	79,6	1,5	2,85	35,56	99,1
B; 1,000 g Substanz				P; 1,000 g Substanz			
1	2,073	25,9	72,2	0,5	2,49	31,1	86,6
2	2,59	31,8	88,8	1	2,85	35,3	98,2
3	2,96	35,7	99,4	1,5	2,90	35,85	99,7

Tertiär-Butylchlorid (Sdp. 51—52°).

A; 1,0180 g Substanz = 110,03 ccm KOH				A; 1,1700 g Substanz = 126,45 ccm KOH			
1	0,25	3,125	2,8	2,5	0,65	8,13	6,4
3	0,7	8,3	7,5	8,5	2	23,7	18,7
7	1,625	18	16,4	20	4,2	46,8	36,9
17	3,25	33,5	30,4	25	5	54,4	43
21	4,025	40	36,4	31	5,825	61,4	48,5
32	5,65	52,2	47,5	49	7,95	77,3	61,1
42	6,75	59,4	54				
P; 1,1785 g Substanz = 127,37 ccm KOH				P; 1,0820 g Substanz = 117 ccm KOH			
1	0,6	7,5	5,9	2	0,95	11,9	10,2
5	2,7	31,7	24,9	8	3,525	41,5	35,5
8	3,975	45	35,4	20	6,7	74,8	64
17,5	7,025	74	58,1	25	7,45	82	70,1
23	8,3	84,9	66,6	32	8,3	89,2	76,2
32	9,7	94	73,8				

[1] Straus und Demus, Ber. **59**, 2426 (1926).

[2] Der größte Teil des Chlorids war ungelöst, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeit wohl noch größer angenommen werden kann.

t	a	b	Cl	t	a	b	Cl
Tertiär-butylchlorid (Sdp. 51—52°)							
B; 1,0390 g Substanz = 112,3 ccm KOH.				S; 1,1130 g Substanz = 120,3 ccm KOH.			
1	0,35	4,38	3,9	1	0,575	7,19	6
3	0,95	11,3	10	5	2,425	28,5	23,7
8	2,225	24,7	21,9	8	3,425	39	32,4
18	4,4	45,3	40,4	17,5	6,15	64,9	53,9
23	5,425	54	48,1	24	7,4	75,5	62,8
31	6,7	63,6	56,6	32	8,7	85,2	70,9
43	8,5	75,3	67,1				
1, 1, 3-Triphenyl-3-chlor-propen (1) (Smp. 90°)[1].							
A; 1,000 g Substanz = 82,83 ccm KOH.				A; 1,000 g Substanz			
1	0,075	0,94	2,9	1	0,075	0,94	2,9
6	0,425	4,96	15,1	6	0,4	4,68	14,2
15,5	0,975	10,7	32,7	15,5	0,95	10,5	31,8
22	1,275	13,6	41,4	22	1,225	13,1	39,8
29	1,55	15,9	48,5	29	1,5	15,4	46,9
46	2,1	20	61,1	46	2,05	19,5	59,5
1, 3-Diphenyl-1, 3-dichlor-propen (2) (Smp. 37—38°)[2].							
A; 1,0002 g Substanz = 38,03 ccm KOH.				A; 1,0012 g Substanz = 38,07 ccm KOH.			
1	0,053	0,66	1,7	1	0,052	0,65	1,7
4	0,264	3,1	8,1	4	0,259	3,03	8
8	0,503	5,6	14,7	7	0,44	4,93	13
13	0,846	8,87	23,3	18	1,04	10,6	27,8
22	1,32	12,9	34	22	1,3	12,8	33,6
35	1,9	17,3	45,4	28	1,61	15,1	39,8
46	2,22	19,3	50,9	46	2,23	19,2	50,4
A; 0,5003 g Substanz = 19,02 ccm KOH.				B; 1,0009 g Substanz = 38,06 ccm KOH.			
1	0,025	0,31	1,6	1	0,208	2,59	6,8
4	0,125	1,46	7,7	2,75	0,57	6,76	17,8
7	0,225	2,51	13,2	4	0,855	9,75	25,6
17	0,5	5,13	26,9	5	1,06	11,7	30,8
22	0,65	6,4	33,7	7	1,4	14,6	38,3
28	0,8	7,53	39,6	11	2,08	19,6	51,6
46	1,1	9,48	49,8	16	2,72	23,8	62,7
				23	3,37	27,4	72
				28	3,75	29,1	76,6

[1] Ziegler, Grabbe, Ulrich, Ber. **57**, 1983 (1924).
[2] Staudinger, Ber. **42**, 3974 (1909).

1,3-Diphenyl-1,3-dichlorpropen (2) (Schmp. 37—38°)

T; 1,000 g Substanz = 38,02 ccm KOH

t	a	b	Cl
2	1,82	22,8	60
3	2,27	28	73,6
4	2,54	30,8	80,9
6	2,91	34,3	90,2
8	3,1	35,9	94,3
10	3,23	36,9	96,9
21	3,33	37,5	98,7

P; 1,0005 g Substanz = 38,04 ccm KOH

t	a	b	Cl
1	2,22	27,9	73
2	2,7	33,3	87,4
3	2,91	35,6	93,3
4	3,02	36,5	95,9
5	3,07	37	97,1
7,5	3,12	37,4	98,1

S; 0,9998 g Substanz = 38,01 ccm KOH

t	a	b	Cl
2	2,27	28,4	74,8
3	2,64	32,7	86
4	2,8	34,4	90,4
6	3,02	36,4	95,7
8	3,12	37,3	98,1
10	3,17	37,7	99,1

1,5-Dibiphenyl-1,3-dichlor-pentadien (2,4); (Smp. 174°).

B; 1,0002 g Substanz = 22,67 ccm KOH[1]

t	a	b	Cl
1	1,8	22,3	98,54

B; 1,000 g Substanz = 22,67 ccm KOH

t	a	b	Cl
1	1,81	22,62	99,97

1,3-Dibiphenyl-1,3-dichlor-propen (2) (Schmp. 105°)

A; 1,0022 g Substanz = 24,14 ccm KOH

t	a	b	Cl
2	0,078	0,97	4
9	0,155	1,86	7,7
13	0,233	2,68	11,1
24	0,415	4,40	18,2
30	0,492	5,06	21
37	0,622	6,04	25
47	0,78	7,04	29,2
51	0,855	7,47	31

A; 1,000 g Substanz = 24,09 ccm KOH

t	a	b	Cl
2	0,052	0,647	2,7
7	0,13	1,54	6,4
12	0,208	2,34	9,8
22	0,388	4,08	16,9
32	0,518	5,18	21,5
43	0,725	6,73	28
50	0,829	7,41	30,8

B; 0,9978 g Substanz = 24,04 ccm KOH

t	a	b	Cl
1	0,466	5,83	24,3
2,75	0,958	11,4	47,8
4	1,25	14,5	60,2
5	1,4	16	66,4
6,5	1,58	17,5	72,8
8	1,73	18,7	77,7
11	2,0	20,4	84,7
15	2,27	21,6	90
20	2,44	23	93,9

B; 1,000 g

t	a	b	Cl
1	0,49	6,15	25,5
3	0,985	11,8	49
5	1,4	16,2	67,1
8	1,63	18,4	76,3
12	1,92	20,8	86,4
18	2,13	22,8	92,8

[1] Wegen seiner Schwerlöslichkeit wurde das Chlorid in A und P nicht untersucht.

t	a	b	Cl	t	a	b	Cl
1,5-Diphenyl-1,3-dichlor-pentadien (2,4) (Smp. 86 — 87°).							
A; 1,0400 g Substanz = 35,98 ccm KOH				B; 1,0369 g Substanz = 35,87 ccm KOH			
1	0,13	1,62	4,5	1	2,12	26,6	74
3	0,337	4	11,1	2	2,7	33,1	92,3
6	0,596	6,72	18,7	3	2,9	35,3	98,4
12,5	1,11	11,6	32,4	4	2,95	35,8	99,7
22	1,81	17,6	48,9				
27	2,12	19,95	55,4				
34	2,59	21,1	62,9				
47	3,18	26,2	72,8				
Benzoylchlorid (Sdp. 198°).							
A; 0,9987 g Substanz = 71,08 ccm KOH				A; 1,0193 g Substanz = 72,55 ccm KOH			
1	1,14	14,3	20,1	1	1,14	14,25	19,6
3	2,75	32,7	46	2	2,07	25	34,6
7,5	5,02	56,6	79,7	4	3,62	41,3	56,9
11	5,85	64,5	90,8	8	5,44	58,5	80,7
17	6,47	69,8	98,2	24	7,15	73	100,7
29	6,68	71,4	100,4				
B; 1,0017 g Substanz = 71,3 ccm KOH							
1	0,47	5,83	8,2				
3	1,35	16	22,4				
7	3,11	34,5	48,3				
10,5	4,2	44,8	62,8				
16	5,64	57,1	80,1	B; 1,0042 g Substanz = 71,47 ccm KOH			
29	7,72	72,65	101,9	1	0,49	6,15	8,6
P; 1,0156 g Substanz = 72,28 ccm KOH				2	1,04	12,4	17,4
1	3,83	47,9	66,3	4	2,12	23,8	33,4
2	5,49	67	92,68	8	3,78	39,5	55,4
3	6,2	74,6	103,2	24	7,1	67,7	94,8

II. Ohne Schütteln.

Versuch 1 — 3: 0,500 g Substanz in 100 ccm Lösungsmittel wurden in einer 250 ccm-Flasche (5,5 cm Durchmesser) mit 100 ccm Wasser unterschichtet und ruhig stehen gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurden je 20 ccm der wässerigen Schicht titriert. Berechnung wie unter I, ebenso die Bezeichnung. Temperatur 14°.

Versuche 4a, b (in A), 5a, b (in B), 6a, b (in P): Die Lösungsmittel wurden hierzu gut mit Wasser durchgeschüttelt, blieben 24 Stunden zur Trennung der Schichten stehen und wurden von der wässerigen Schicht sorgfältig getrennt. Emulgiertes Wasser täuscht falsche Werte vor. 0,500 g wurden in jeweils 100 ccm dieser Lösungsmittel gelöst und blieben ruhig stehen, nach 40 Stunden wurden 100 ccm H_2O zugesetzt, dreimal rasch durchgeschüttelt, 20 ccm der wässerigen Schicht entnommen und titriert (Messung α). Nachher wurde mit dem unterschichteten Wasser ruhig stehen gelassen und ganz entsprechend den Versuchen 1—3 weiter verfahren, wobei die Stunden von Beginn des Versuchs an fortlaufend gezählt wurden (Messung β, Temperatur 14°).

1,3-Diphenyl-1,3-dichlor-propen (2) (Schmp. 37—38°)

	t	a	b	Cl
	Versuch 1—3; 0,5 g Substanz = 19,01 ccm KOH			
A	19	0,075	0,375	2
	43	0,175	0,775	4,1
	69	0,325	1,225	6,4
B	19	0,425	2,13	11,2
	43	0,525	2,53	13,4
	69	0,6	2,75	14,5
P	19	0,7	3,5	18,4
	43	1,525	6,8	35,77
	69	2	8,225	43,3

		t	a	b	Cl
		Versuch 4a, b—6a, b.			
A	α	40	0,1	0,5	2,63
	β	68	0,175	0,8	4,21
		92	0,325	1,25	6,58
		117	0,45	1,5	7,89
B	α	40	0,05	0,25	1,32
	β	68	0,6	2,45	12,9
		92	1,05	3,8	20
		117	1,2	4,1	21,6
P	α	40	0,05	0,25	1,32
	β		1,15	4,65	24,5
			2	7,2	37,9
			3,05	9,3	48,9

Bei den folgenden Versuchen wurden je 0,500 g Substanz in 100 ccm der verschiedenen wassergesättigten Lösungsmittel (A, B, P, S) eine bestimmte Zeitlang stehen gelassen, nachher 50 ccm Wasser zugesetzt, dreimal kurz durchgeschüttelt[1], der wässerigen Schicht 25 ccm entnommen und titriert. Temperatur 14°.

1,3-Diphenyl-1,3-dichlor-propen (2): In A und B war, und zwar nicht regelmäßig, höchstens spurenweiser Umsatz festzustellen, etwas deutlicher in P, wo bei zwei Versuchen 0,025 bzw. 0,05 ccm KOH verbraucht wurden, entsprechend einem Umsatz von 0,25 bzw. 0,5% der Theorie.

[1] Dies kann die Umsetzung noch kaum beeinflussen.

Triphenylchlormethan (Smp. 111—112°); 0,5 g = 17,95 ccm KOH

	t	a	b	Cl		t	a	b	Cl
A	4	0,25	0,5	2,79	B	2	0,25	0,5	2,8
A	4	0,275	0,55	3,06	B	3	0,35	0,7	3,9
P	4	0,375	0,75	4,2	S	4	0,625	1,25	7
P	4	0,4	0,8	4,5	S	4	0,7	1,4	7,8
A	46,5	2,225	4,45	24,8	P	46,5	0,65	1,3	7,2
A	48	1,8	3,6	20,1	P	48	0,55	1,1	6,13
A	48	1,9	3,8	21,2	P	48	0,5	1	5,6
S	46,5	0,75	1,5	8,36	S	48	0,725	1,45	8,1

Sehr rasch scheint die Umsetzung in Aceton zu verlaufen, doch verlangen Beobachtungen, die hierbei gemacht wurden, zur Klärung noch weitere Versuche, so daß von ihrer Wiedergabe vorerst abgesehen sei.

III. Umsetzung in alkoholischer Lösung mit Alkoholat.

Versuchsanordnung nach Franzen[1]. Die Lösungen standen im Thermostaten. Die Versuche sind mit Äthyl- und Methylalkohol durchgeführt unter Zugabe von jeweils 10 ccm $\frac{n}{10}$ Äthylat bzw. Methylat. Nach beendetem Versuch wurde in der Gesamtlösung das unverbrauchte Alkoholat mit $\frac{n}{10}$ HCl und Phenolphtalein zurücktitriert (Spalte a). Berechnung von abgespaltenem Cl in Prozenten der Theorie. LM = Lösungsmittel.

1. Benzylchloryd (Sdp. 179°), 25 ccm LM, 0,1265 g Substanz, Temperatur 14,3°

LM	t in Stunden	a	Cl
Äthyl-alkohol	48	9,2	8
	120	8,275	17,3
Methyl-alkohol	48	9,35	6,5
	120	8,5	15

2. p-Phenylbenzylchlorid (Smp. 68°), 25 ccm LM, 0,2025 g Substanz, Temperatur 14,3°

LM	t in Stunden	a	Cl
Äthyl-alkohol	48	8,35	16,5
	120	6,43	35,75
Methyl-alkohol	48	8,2	18
	120	6,7	33

3. Diphenylchlormethan (Sdp_{17} 165°), 25 ccm LM, 0,2025 g Substanz, Temperatur 31°

LM	t in Minuten	a	Cl
Methyl-alkohol	3	2,4	76
	5	1,9	81
	3	1	90

4. Dibiphenylchlormethan (Smp. 130°), LM = Methylalkohol, 0,3546 g Substanz, Temperatur 31°[2]

LM	t in Minuten	a	Cl
100 ccm	3	2	80
130 ccm	3	0,3	97

[1] J. pr. (2) **97**, 82 (1918).

[2] Die Änderung der Bedingungen ergab sich aus der Schwerlöslichkeit von 4.

Anhang.

Zur Durchführung von Kondensationen mit Methylal.

Die Darstellung von Dibiphenylmethan nach Weiler[1] aus Biphenyl und Methylal in Eisessig mit konz. H_2SO_4 mißlang einige Male, das angewandte Biphenyl wurde fast restlos zurückgewonnen. Ersatz des Eisessigs durch Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur und bei Wasserbadwärme brachte keinen Fortschritt. Da der verwendete Eisessig sorgfältigst von Wasser befreit war, war zu vermuten, daß eine Spaltung des Acetals der Kondensation vorausgehen müsse und deshalb die Gegenwart von etwas Wasser sogar notwendig sei[2]. Tatsächlich wurde mit ungereinigtem Eisessig des Handels oder auf Wasserzusatz zu dem gereinigten Eisessig Dibiphenylmethan erhalten. Die Kondensation zerfällt also in zwei Phasen, Spaltung des Acetals und Kondensation des freien Aldehyds[3]. Erstere verläuft in der Wärme rascher; tatsächlich ließ sich auch bei 50—60° die Dauer der Weilerschen Kondensation bei starker Verminderung der Mengen von Eisessig und H_2SO_4 so auf 2 Stunden abkürzen, schließlich wurde daraufhin festgestellt, daß man besser überhaupt von freiem

---

[1] Ber. **7**, 1188 (1874).

[2] Vgl. hierzu Houben-Weyl, 2. Aufl., III, S. 151, 161; II, S. 678; v. Baeyer, Ber. **6**, 221 (1873); O. Fischer, J. pr. (2) **79**, 557 (1909); Délépine, Bl. (3) **25**, 347 (1901). Wegen seiner leichtern Spaltung (vgl. Délépine) dürfte die Verwendung von Äthylat vielleicht allgemein günstiger sein.

[3] Vielleicht ist für gute Ausbeuten die Geschwindigkeit der Schwefelsäurezugabe der Spaltungsgeschwindigkeit des Acetals anzupassen.

Aldehyd ausgeht. Mit Trioxymethylen bei 100°[1] verlief die Kondensation schon innerhalb 10 Minuten, es waren aber erhebliche Mengen (ca. 50%) eines hochschmelzenden Produktes (Smp. 220—230°) gebildet, das offenbar durch weiteren Eingriff des Aldehyds in gebildetes Dibiphenylmethan entstand, während noch reichlich Biphenyl unangegriffen war. Offenbar ist es nicht günstig, daß bei der hohen Temperatur das Dibiphenylmethan gelöst bleibt. Die besten Ergebnisse wurden schließlich unter Verwendung käuflicher Formalinlösung in der Kälte erhalten, obwohl auch unter diesen Umständen sich die Bildung höherer Kondensationsprodukte nicht ganz vermeiden ließ: Man trägt 15 g gepulvertes Biphenyl in eine Mischung von 70 ccm Eisessig und 3,8 g 40%igem Formalin ein. Unter langsamem Rühren in einem verschlossenen Kolben wurde innerhalb etwa 3 Stunden ein Gemisch von 70 ccm Eisessig und 120 ccm H_2SO_4 zutropfen gelassen. Nach etwa 30 Stunden Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde zu dem nun entstandenen feinen, dicken Brei allmählich Wasser zugesetzt. Man nutscht ab und behandelt das Rohprodukt mit Wasserdampf[2]. Dabei wurden etwa 3,5 g Biphenyl zurückgewonnen. Man filtriert, trocknet und kocht so lange mit Alkohol aus, bis praktisch nichts mehr aus der abgekühlten Lösung ausfällt. Alkohol-unlöslich etwa 1,5 g (Smp. 215° bis 230°), Farbrektion mit rauchender H_2SO_4 grün. Alkohollöslicher Anteil: Die in der Kälte ausgefallenen Anteile 9 g (140° Sintern, Smp. 150°) werden abgenutscht, getrocknet und im Vakuum destilliert, Smp_{12}: 310°; etwa 6 g Dibiphenylmethan (Smp. 162°). Diese Darstellung ist die bisher vorteilhafteste.

[1] 15 g Biphenyl, 75 ccm Eisessig, 15 ccm Schwefelsäure, dazu bei 100 g 1,5 g Trioxymethylen und 15 Minuten erhitzt.

[2] Vielleicht empfiehlt sich überhitzter Dampf bei 160°, da die Masse dann geschmolzen bleibt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Professor Dr. F. Straus durchgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Straus auch an dieser Stelle für seine Anregung und für sein stetes Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Demus, wurde am 3. Dezember 1896 zu Johnsdorf in Mähren geboren. Nach der Volksschule besuchte ich die Oberrealschule in Römerstadt (Mähren), später in Bergreichenstein (Böhmerwald) und legte dort im Juli 1914 die Reifeprüfung ab. Nach Kriegsausbruch trat ich als Freiwilliger in den Heeresdienst bei der kaiserlich und könglich österreich-ungarischen Gebirgsartillerie ein. Ich war anfangs an der russischen, dann an der italienischen Front, erhielt mehrere Kriegsauszeichnungen und als Offizier am 1. Oktober 1918 einen Studienurlaub. Ich bezog die Deutsche Technische Hochschule in Brünn, studierte Chemie und legte im Dezember 1921 die zweite Staatsprüfung ab. Während der Herbstkampagne 1921 arbeitete ich einige Wochen als Laboratoriumschemiker in der Zuckerfabrik Schönhof (Böhmen). Vom Mai 1922 bis Oktober 1923 war ich als Betriebsleiter in der Lackfabrik Dr. Lenart & Co. in Bonn a./Rh. tätig. Ich kündigte die Stelle und bezog die Technische Hochschule in Breslau, wo ich im Organisch-Chemischen Institut vorliegende Arbeit duchführte.

Breslau, den 24. Juli 1926.